АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIV

ВЫПУСК 12 ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

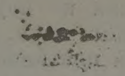


---

Адрес редакции: Москва, Кузнецкий мост, 9/10

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

'. XXXIV 1960 № 12



# НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ КУРНАКОВ

## (К столетию со дня рождения)

6 декабря 1960 г. исполнилось сто лет со дня рождения Николая Се-
енoвича Курнакова — выдающегося русского химика, создавшего свое-
бразное направление в этой науке — физико-химический анализ. Так
ак в 1959 г. вышла из печати монография, посвященная жизни и твор-
еству Н. С. Курнакова, то нет необходимости останавливаться подробно
 его биографии и можно лишь отметить отдельные этапы его жизненного
ути.

Н. С. Курнаков происходит не из академической ученой среды, не из
олицы, где била и тогда ключом интеллектуальная жизнь. Он родился
глубокой провинции, в городе Нолинске Вятской губернии в семье от-
авного офицера, участника Севастопольской обороны, умершего, когда
 С. Курнакову было восемь лет. Детство будущий ученый провел в де-
вне — в имении своей матери в Нижегородской губернии. Среднее об-
зование получил в Нижегородской военной гимназии, имевшей програм-
 по естествознанию и математике меньшие, чем в обычных гимназиях.
окая индивидуальность будущего ученого сказалась уже в эти годы.
 увлекался химией еще в отроческом возрасте.

Естественно, что после окончания военной гимназии он пошел по сво-
у пути, а не по тому, к которому его непосредственно готовили. Семнад-
ти лет Н. С. Курнаков поступил по конкурсному экзамену в Петербург-
ий горный институт — одно из лучших учебных заведений России.
1882 г. Н. С. Курнаков окончил Горный институт по заводскому отде-
нию и далее, в течение всей своей жизни, не расставался со своей alma-
ater и даже прожил большую часть своей жизни в квартире на тер-
ритории института.

Н. С. Курнаков был оставлен при Горном институте для подготовки
преподаванию. В те годы установилась его тесная связь с промышлен-
стью, прежде всего с металлургией. В 1885 г. после командировки в Гер-
нию, Австрию и Францию, где Н. С. Курнаков слушал лекции и изучал
 месте металлургическую и соляную промышленность, он представил и
щитил диссертацию «Испарительные системы соляных варниц» и полу-
л должность адъюнкта. Это было началом его педагогической деятель-
сти, которая в течение всей его жизни тесно переплеталась с экспери-
нтальными и теоретическими исследованиями, а также с участием в про-
шленной жизни страны. С тех пор тематика, связанная с соляным
лом, заняла прочное место в его деятельности.

В 1893 г. Н. С. Курнаков защитил диссертацию «О соляных метал-
ических основаниях» и с этого года стал профессором Горного института,
няв кафедру теоретической химии. С тех пор круг деятельности не-
рерывно расширялся. Он получил еще кафедру в Политехническом ин-
итуте, одно время работал в Электротехническом институте и в обоих
рганизовал химические лаборатории. В 1913 г. был избран академи-
ом и впоследствии возглавил Лабораторию общей химии АН СССР
 Ленинграде.

В годы первой мировой войны, когда впервые в России научная обще-
венность была привлечена к разрешению остро вставших в то время за-

дач организации промышленности, Н. С. Курнаков принял активно участие в Комиссии по изучению естественных производительных си России при Академии наук. Работая в ней, Н. С. Курнаков явился ини циатором развития платиновой, а также соляной промышленности. В т же годы он участвовал в организации Института прикладной химии Петрограде.

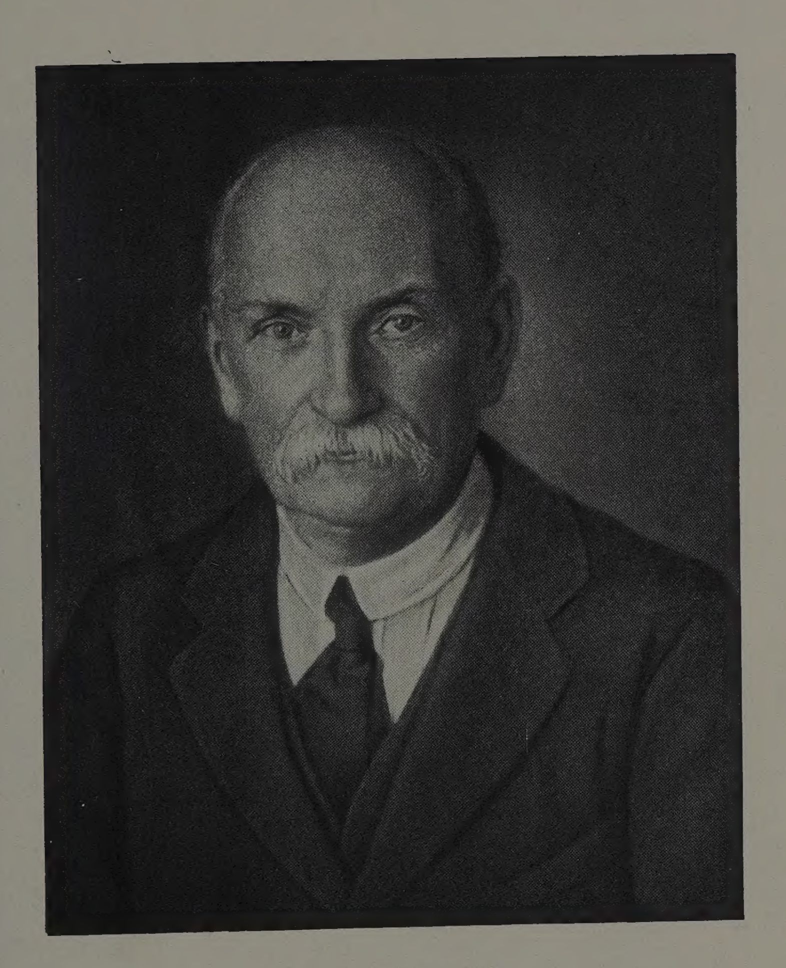
После Октябрьской Революции деятельность Н. С. Курнакова приоб рела еще больший размах: был организован в Академии наук Институ физико-химического анализа. Открытие этого института было как бы офи циальным признанием физико-химического анализа. С 1922 г. после смер ти Л. А. Чугаева, Н. С. Курнаков стал также директором Платиново института, открытого в 1918 г.

Далее, из внешних событий жизни можно отметить переезд в Москв в 1935 г. (однако связь с Ленинградским горным институтом осталась) В Москве Н. С. Курнаков возглавил Институт общей и неорганичес кой химии, образовавшегося путем слияния трех учреждений, кото рыми руководил Н. С. Курнаков в Ленинграде: Института физико-хими ческого анализа, Платинового института и Лаборатории общей хими АН СССР. В короткий срок была развернута работа, в несколько ра превосходившая по своим масштабам то, что было в Ленинграде.

В 1940 г., 19 марта окончилась эта долгая и плодотворная жизнь Н. С. Курнаков скончался в то время, когда физико-химический анали завоевывал все новые области, когда он приобретал сотни новых адепто среди химиков. В то время выходило из печати четвертое издание «Введе ния в физико-химический анализ», содержавшее в наиболее законченно форме итоги теоретической работы ученого, основы созданного им раздел общей химии — физико-химического анализа.

Термин «физико-химический анализ», с 1913 г. все чаще появляющийс в нашей стране, в иностранной литературе не встречается, и нет другог термина, который включал бы то, что охватывается этим понятием. Са Н. С. Курнаков не давал общего определения, но характеризовал отдель ные черты физико-химического анализа, а также указывал объект этого раздела общей химии. В известной нам литературе наиболее пол ное определение приведено в упомянутой ранее монографии Ю. М. Соловь ева и О. Е. Звягинцева: «физико-химический анализ — отдел общей хи мии, изучающий различные равновесные системы, образованные двум или большим числом компонентов, посредством физических и геометриче ских методов». В нем говорится о «равновесных» системах, под этим пони маются равновесия не только стабильные, но и метастабильные, и исклю чаются лабильные состояния (например, кристаллы NaCl в чистой воде) Можно отметить некоторые неточности в этом определении. Физически методы характерны, но не исключены и другие методы. Геометрически метод возникает лишь после того, как применены физические или други методы, позволяющие построить диаграмму «состав — свойство», иссле дование которой приводит к физико-химическим выводам. Существуе мнение, что системы из одного компонента также являются объектом фи зико-химического анализа, а диаграмма «свойство — температура» хими ческого индивидуума рассматривается как равноправная (для физико химического анализа) с диаграммой состав — свойство. Каковы бы н были взгляды, унарные системы неизбежно входят в физико-химически анализ, так как эти системы — начальные точки диаграммы состав — свойство двойной или более сложной системы. Геометрическое изображе ние и его исследование нельзя рассматривать как обязательное для физи ко-химического анализа: может быть дана аналитическая зависимост свойства от состава, и такой способ является более высокой ступенью у тановления связи свойства с составом.

Интересно, что в самой первой своей статье 1894 г., в которой Н. С Курнаков обратился к исследованию диаграмм состав — свойство «О влия



Н. С. КУРНАКОВ

ии гидратации на растворимость», Н. С. Курнаков исходил из термодина-ического, а не из геометрического соотношения—из уравнения Шредера.

Следующие работы, которые мы теперь можем отнести к физико-хи-ическому анализу, появились только через пять лет (в 1899 г.): «О вза-мных соединениях металлов» и «О температурах плавления некоторых зоморфных смесей», и еще через два года — «О температурах плавле-ия натрия и калия».

Лишь после изобретения в 1904 г. саморегистрирующего пирометра, звестного под названием пирометра Курнакова, диаграммы состав — войство (диаграммы плавкости) увлекли Н. С. Курнакова и ограничили сследования отдельных соединений, суммированные в его диссертации 885 г. Объектами исследования стали сплавы металлов и гораздо реже — плавы солей. К исследованию плавкости с 1907 г. прибавилась электро-роводность, твердость, давление истечения. Эти работы привлекли к се-е внимание широких кругов ученых и доставили Н. С. Курнакову извест-ость и признание также за границей.

В 1906 г. Н. С. Курнаковым были открыты в системе таллий—висмут оединения переменного состава, впоследствии названные бертоллидами. последующие годы такие соединения были найдены во многих метал-ических системах. Это выдающееся открытие привело к пересмотру сновных химических представлений, к расширению понятия о химичес-ом индивиде. Только через 15 лет после смерти Н. С. Курнакова, в свете овременного учения о строении кристаллических фаз, удалось раскрыть рироду этих соединений.

Н. С. Курнаков был один из первых, в области металлических спла-ов — первым, кто при исследовании твердых фаз нашел случаи распада вердых растворов с образованием новых соединений или, как выяснено еперь, с появлением упорядоченности. Значение этого открытия в полной ере было оценено лишь через много лет; с развитием теоретических пред-тавлений кристаллохимии и экспериментальных методов исследования, но породило целую литературу. В основе открытия и его трактовки ле-ала новая характеристика определенных соединений, к которой Н. С. урнаков пришел путем исследования многих металлических систем, а кончательно развил на основе жидких систем из органических соедине-ий, оказавшихся удобной моделью для вывода основных представлений.

Эти системы Н. С. Курнаков включил в круг своих интересов, начи-ая с 1910 г. Они были удобны для исследования и давали возможность зучать свойства гомогенных (жидких) фаз и искать связь диаграмм свойств идких систем с диаграммами плавкости. Как известно, диаграммы пос-еднего свойства выводятся термодинамически, благодаря чему трактов-а получаемых экспериментально диаграмм наиболее обоснована. В ка-естве свойства была выбрана вязкость и удельный вес.

В результате этих исследований в 1912 г., совместно с С. Ф. Жемчуж-ым, Н. С. Курнаков опубликовал статью «Внутреннее трение двойных истем. Характеристика определенного соединения». В ней и последую-их семи статьях (1912—1916 гг.) о вязкости двойных жидких систем был аложен фундамент исследования гомогенных систем по диаграммам войств. Введение понятия о сингулярной (дальтоновской) точке ак характеристике соединения, было новым словом в химии. Пло-отворность этого понятия была доказана уже в ближайшие годы; оно рочно вошло в современную науку.

Впоследствии Н. С. Курнаков с сотрудниками показал, что при пере-оде от двойных систем к более сложным возникают вместо точек другие ингулярные элементы — сингулярные ребра, плоскости и даже объемы. ти элементы были найдены путем исследования преимущественно гете-огенных водных солевых равновесий.

Исследование жидких систем получило широкое развитие в нашей тране, где возникли целые научные школы, работающие в этом направ-

лении. Кроме систем, жидких при обычных температурах, стали исследо-ваться и системы, содержащие расплавленные соли. Под непосредствен-ным же руководством Н. С. Курнакова, после долгого перерыва, это на-правление возобновилось только в тридцатых годах, хотя с ним связаны принципиальные достижения Н. С. Курнакова.

Приведенные в указанной выше работе, 1912 г. совместной с С. Ф. Жем-чужным, сингулярные точки имели вид острых максимумов. Такой же вид они имели и на известных в то время диаграммах плавкости. Работы по-следователей Н. С. Курнакова очень расширили представления о сингу-лярных (дальтоновских) точках. Были найдены и теоретически обоснова-ны сингулярные минимумы и точки перегиба, были сформулированы так-же и условия отсутствия всякой сингулярной точки при составе, отвечаю-щем определенному соединению.

С увеличением числа свойств и расширением круга объектов было по-казано большое разнообразие связи между характером кривых свойств и взаимоотношениями компонентов жидкостей. Та однозначность, на кото-рую можно было надеяться по дореволюционным работам Н. С. Курна-кова, оказалась не обоснованной. Пришли к необходимости более осторож-но подходить к трактовке диаграмм: учитывать специфику свойств и хи-мических связей в компонентах и возможных соединениях. Кроме того была показана роль чисто математических условий, вытекающих из спо-соба выражения значений свойств и концентраций. Оказалось необходи-мым учитывать математические зависимости, чтобы извлекать из диа-граммы заключения физико-химического характера. Были найдены и ис-следованы общие уравнения для несингулярных кривых свойств гомо-генных систем. Вместе с тем была показана возможность использоват кривые свойства не только для нахождения соединений, имеющихся жидкости (как делал Д. И. Менделеев и Н. С. Курнаков в первых рабо-тах), но для суждения о других изменениях. Сам Н. С. Курнаков указа на отражение диаграммой диссоциации ассоциированного компонента впоследствии по диаграммам стали делаться заключения об изменени структуры при смешании компонентов и даже об изменениях координа-ционного числа и изменении характера связи. Конечно, для таких выводо используются данные смежных наук, достижения молекулярной физики учения о строении, о химической связи и другое.

Для обоснований трактовки диаграмм свойств жидких систем необхо-димо знание диаграммы данного свойства для идеальной системы. Эти ди-аграммы известны для термодинамических функций (H, G, F, S) и объем-ных свойств идеальной системы, а также для плавкости. Для наиболе часто измеряемых свойств гомогенных систем — вязкости, электропро-водности, поверхностного натяжения вопрос об изотерме идеальной си-стемы не нашел своего окончательного решения, хотя интенсивно разра-батывается во многих странах мира. Большое число формул для того ил иного свойства применительно к объектам определенных классов не по-зволяют пользование ими для смесей, механизм образования которы неизвестен.

Приложение разработанных представлений и методов к разнообразны объектам привело к новым данным. Так, в ряде работ, проведенных ещ непосредственно под руководством Н. С. Курнакова, было открыто мно новых органических соединений или соединений органических молеку с неорганическими и установлены новые закономерности, управляющи образованием этих соединений; была выяснена природа аномальных тве-дых растворов путем исследования водно-солевых систем, включающи некоторые галогениды и хлорид аммония; разъяснены природы фаз во мно-гих металлических системах. Работы последнего направления особенн многочисленны и нет возможности останавливаться на них более подробн

Одно из дальнейших направлений развития физико-химического ан-лиза состоит в введении или, точнее, в варьировании факторов равнов

ия. Расширяется температурный интервал исследований, вводится как еременный фактор давление, долгое время принимавшееся за постоянное. Уменьшается разрыв между исследованиями объектов выше и ниже точки лавления, между системами с растворителем и без него.

Н. С. Курнаков, как патриот, не мог пройти мимо тех непосредственых задач, которые выдвигались промышленностью в годы первых пятиеток. Под его руководством шли широким фронтом исследования водных авновесий, необходимых для понимания генезиса и нахождения путей спользования вновь открытых ими известных ранее соляных месторожений. Много внимания уделено было также физико-химическому анализу систем, обещавших стать основой новых удобрений. Уже после смерти Н. С. Курнакова широко развился физико-химический анализ в применении к редким элементам. В рамках настоящей статьи нет возможности останавливаться на работах по металлам, приведших к нахождению новых сплавов, а также на многих других более мелких исследованиях, направленных на решение практических задач. Все перечисленные направления развиваются теперь преимущественно в специальных вновь открытых Институтах.

Практика уже давно стала относить к физико-химическому анализу все работы, касающиеся равновесных систем, независимо от того, какие из свойств изучаются для познания их природы, и от того, пользуются ли авторы геометрическими изображениями для установления связей или дают их иным путем. Системы же исследуются во всех частях света, хотя за рубежом ученые, как мы заметили выше, и не пользуются термином физико-химический анализ. Научное значение работ Н. С. Курнакова заключается в раскрытии тех общих черт, которые имеются у шлаков и водных растворов, между смесями газов и металлических сплавов, между стеклами и жирами, в объединении систем из столь разнообразных веществ в одну область.

В настоящее время в физико-химическом анализе можно выделить общий раздел, занимающийся вопросами, не связанными со спецификой объектов или свойств, и разделы, изучающие на основе положений общего раздела различные свойства определенных классов веществ (металлы, солевые системы, силикаты) или определенные свойства применительно к различным классам веществ (тензиметрия, вискозиметрия и т. д.).

Современные исследователи физико-химических систем, вооруженные методами теоретической физики и располагающие новейшей экспериментальной техникой, должны знать и изучать работы Н. С. Курнакова — основоположника физико-химического анализа.

*Н. К. Воскресенская*

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 12

# УКРУПНЕНИЕ И ИЗМЕРЕНИЕ ЯДЕР КОНДЕНСАЦИИ В НЕПРЕРЫВНОМ ПОТОКЕ*

*Я. И. Коган и З. А. Бурнашева*

Закономерности процесса конденсации пара на ядрах подробно исследовались в связи с использованием этого явления в камерах Вильсона [1] и в различного рода счетчиках атмосферных ядер конденсации [2]. Пересыщение пара в обоих случаях достигается обычно за счет быстрого адиабатического расширения, осуществляемого периодически. Основной изучавшейся количественной характеристикой процесса являлась степень пересыщения пара, необходимая для начала конденсации на ядрах различной природы. Определение размеров ядер, особенно при отсутствии на них электрического заряда, в таких условиях опыта встречает затруднения. Прерывность процесса и быстрое изменение во времени размеров образующихся водяных капелек затрудняют контроль этих размеров и установление количественных связей между размерами и концентрацией ядер и размерами укрупненных частиц.

Между тем явление конденсации пересыщенного пара на ядрах весьма универсально и не ограничивается сравнительно узким кругом исследовавшихся систем и условий. Возможности его использования в других экспериментально-методических целях еще недостаточно выявлены.

В нижеописанном методе применяются конденсирующиеся пары высококипящих веществ, имеющих весьма малую равновесную упругость пара при комнатной температуре ($10^{-4}$—$10^{-7}$ *мм* рт. ст.). Требуемое пересыщение пара создается путем непрерывного смешения потоков воздуха разной температуры. Поток более высокой температуры перед смешением насыщается парами вещества, предназначенного для конденсации на ядрах. Укрупнение ядер за счет конденсации на них пара происходит в зоне потока, начинающейся от места смешения и продолжающейся до места установления равновесной упругости пара при температуре стенок коммуникаций.

Укрупненные ядра представляют собой достаточно стабильные частицы, что позволяет определять не только их число (счетную концентрацию), но и размер, причем эти определения выполняются при помощи нефелометрических и ультрамикроскопических измерений непосредственно в потоке. В этих условиях выявляются новые количественные закономерности и новые, весьма полезные экспериментальные возможности.

## Экспериментальная часть

Устройство и действие прибора. На рис. 1 изображено устройство основного узла (термостата со смесителем) прибора с условным названием КУСТ-2, предназначенного для укрупнения ядер конденсации в потоке. Термостат состоит из трех концентрично расположенных металлических цилиндров *1*, *2* и *3*. Внутренний цилиндр *1* заполняется зернами крупнопористого силикагеля, пропитанного веществом, пары которого предназначаются для конденсации на ядрах. Шихта ограничивается снизу частой сеткой, а сверху кружком *14* термостойкого фильтрующего материала. Зазор между цилиндрами *1* и *2* служит паровой рубашкой для термостатирования шихты

* Доложено на Конференции по коллоидной химии в г. Тбилиси 16 мая 1958 г.

ри температуре около 100°. Пар поступает через штуцер *4*, конденсат сливается через туцер *6*. Зазор между цилиндрами *2* и *3* заполняется асбестом и служит тепловой золяцией. Чистый, профильтрованный воздух подается во внутренний цилиндр через туцер *5*. В нагретой шихте воздух насыщается парами пропитки при 100° и выходит зкой струей через сопло *7* в смеситель. Смеситель выполнен из текстолита. Он состоит з стакана *8*, конического сопла *9* и штуцера *11*. Стакан смесителя уплотняется с сопом термостата паранитовой прокладкой *13* при помощи гайки *12*. Сопло смесителя под-

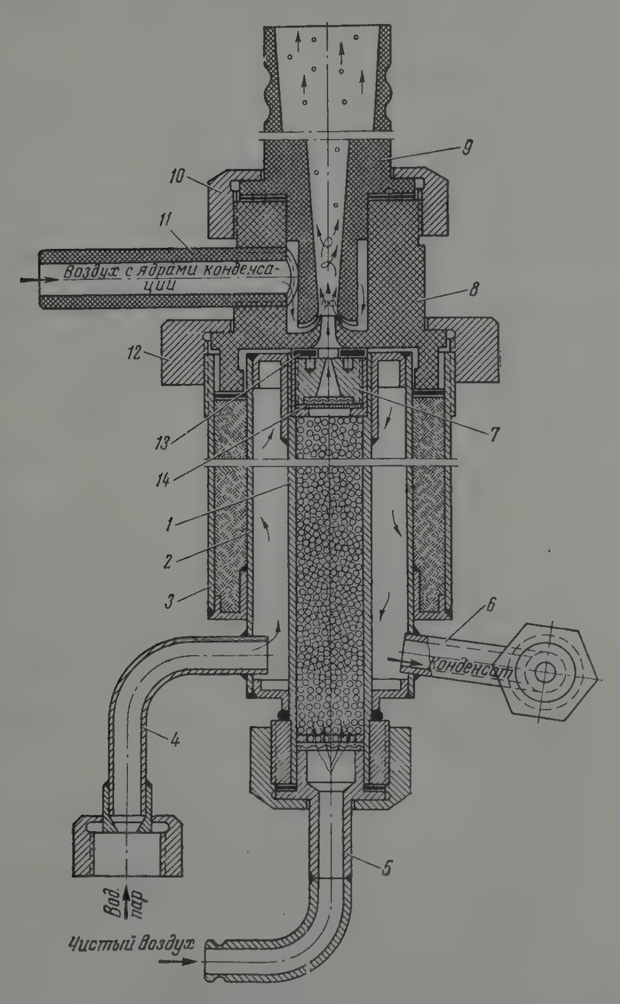



Рис. 1. Термостат со смесителем прибора КУСТ-2 для укрупнения ядер конденсации в потоке (пояснения в тексте)

жато к стакану гайкой *10*. Воздух или другой газ, содержащий ядра конденсации оступает через штуцер *11*, проходит через концентрический зазор в сопло смесителя смешивается с центральной струей нагретого воздуха, насыщенного парами пропитки. При температуре смеси пары пропитки оказываются в пересыщенном состоянии. Степень пересыщения регулируется соотношением скоростей смешивающихся потоков. Непременным условием при этом является недостаточность пересыщения для спонтанной конденсации пара в объеме. При отсутствии ядер конденсации пары пропитки конденсируются только на стенках сопла и в последующих коммуникациях; при наличии ядер часть пара конденсируется на них, образуя частицы аэрозоля, которые затем наблюдаются в нефелометре или ультрамикроскопе непосредственно в потоке.

Зона пересыщения в приборе начинается от входа в сопло смесителя и заканчивается (в зависимости от скоростей потоков и концентрации ядер) либо в пределах сопла, либо на ближайшем (10—20 *см*) участке коммуникаций за соплом. В случае больших разбавлений нагретого воздуха, т. е. когда температура смеси близка к температуре стенок коммуникаций, максимальное пересыщение создается непосредственно в зоне смешения; в обратном случае максимальное пересыщение может возникнуть на некотором расстоянии от места смешения за счет отставания диффузионного процесса массопередачи от теплопередачи из потока к стенкам [3]. В изложенных ниже условиях опыта имел место первый случай.

**Основные закономерности.** а) Проявляющиеся ядра. Большинство опытов, выполнявшихся нами с прибором КУСТ-2, проводилось с применением в качестве пропитки фракции турбинного масла марки 30 (ГОСТ-32-53), отогнанной при остаточном давлении 4 *мм* рт. ст. в интервале температур 170—185°. Приблизительно такие же результаты получались при пропитке силикагеля диметилфталатом и дибутилфталатом. Применение веществ с меньшей упругостью пара, например диоктилфталата или диоктилсебацината, дает соответственно меньшее укрупнение частиц.

Изложенные ниже результаты были получены с применением указанной фракции турбинного масла. Скорость потока воздуха через термостат в этих опытах была $v_1 = 1$ *л/мин*, скорость поступающего в смеситель потока воздуха с ядрами конденсации $v_2 = 4$ *л/мин*. Сопротивление зазора в сопле смесителя было в пределах 15—25 *мм* вод. ст.*

При этих условиях в приборе КУСТ-2 проявляются, т. е. вырастают до размеров, достаточных для наблюдения частиц в нефелометре, ядра следующей природы и размеров:

Частицы тонкодисперсных ($r \geqslant 0{,}01\ \mu$) туманов из неразогнанного турбинного масла, диоктилфталата, диоктилсебацината, трикрезилфосфата и других высококипящих жидкостей.

Солевые частицы, получающиеся при распылении разведенных растворов и последующем испарении растворителя, в том числе при тонком распылении дважды дистиллированной воды с концентрацией сухого остатка 0,5 *мг/л*, после испарения капелек которой остаются солевые частицы радиусом до 0,001—0,002 $\mu$**.

Частицы размером порядка тысячных микрона, получающиеся при нагревании в потоке воздуха платиновых, никелевых и стальных проволок до 830° и выше***.

Частицы, образующиеся при нагреве (ниже красного каления) оксидных катодов радиоламп, а также остеклованных сопротивлений, обдуваемых потоком чистого воздуха.

Частицы солей, образующиеся при нагреве сопротивлений, керамические трубки которых предварительно пропитывались раствором соли.

Удаление электрически заряженных ядер пропусканием потока через длинный плоский конденсатор с напряженностью поля до 1500 V/*см* качественно не изменяет результата. Таким образом, в приборе КУСТ-2 укрупняются, по-видимому, любые заряженные и нейтральные слабоиспаряющиеся при комнатной температуре частицы размером $10^{-7}$ *см* и выше.

Минимальный размер ядер вышеназванных типов, при котором еще возможно проявление в приборе КУСТ-2, в этих опытах не был достигнут.

Воздушные ионы, получающиеся при облучении $\gamma$-лучами, в условиях этих опытов на приборе КУСТ-2 не проявляются. Проявление воздушных ионов наблюдается в приборе КУСТ-2 с диоктилсебацинатом в качестве

---

* При малом зазоре (большом сопротивлении) наблюдается спонтанное образование ядер. Механизм их возникновения окончательно не выяснен. При больших зазорах (малые сопротивления) ухудшается смешение потоков. Интервал сопротивления 15—25 *мм* вод. ст. является практически установленным оптимумом.

** Определено совместно с Р. С. Репиной.

*** Определено совместно с Л. И. Кацовской.

питки, при уменьшении скоростей потоков и дополнительном охлаж-
ии смеси*.

б) Зависимость размера укрупненных частиц размера ядер конденсации. Установление зависиси размера укрупненных частиц от размера ядер конденсации произилось на установке, схема которой представлена на рис. 2.

Первичные ядра конденсации получались нагревом в потоке воздуха склованного сопротивления типа ПЭ-15-500, керамическая трубка коюго предварительно пропитывалась раствором соли. Сопротивление *1*

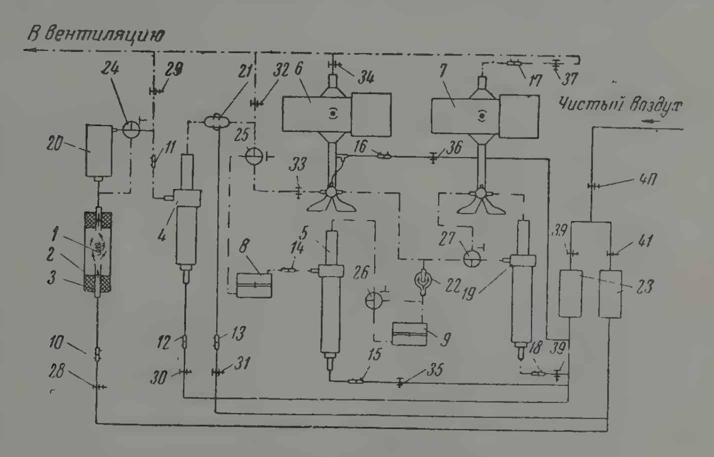



Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования закономерностей укрупнения ядер в приборе КУСТ-2: *1* — источник первичных ядер; *2* — трубка; *3* — сопло; *4* — прибор КУСТ-2 с диоктилфталатом для образования вторичных ядер; *5* — прибор КУСТ-2 с турбинным маслом для укрупнения вторичных ядер; *6* — нефелометр КОЛ-45; *7* — ультрамикроскоп; *8*, *9* — неселективные фильтры-разбавители; *10—18*—реометры; *19* — прибор КУСТ-2 с турбинным маслом для дополнительного укрупнения малых частиц перед счетом; *20* — буфер; *21* — смеситель; *22* — турбулизатор; *23*— фильтры; *24—27* — краны; *28—41* — регулировочные зажимы

щалось в центре трубки *2* над соплом *3*, через которое поступал протрованный воздух. В смесителе *4* первого по току воздуха прибора Т-2, заряженного шихтой, пропитанной диоктилфталатом, первичные укрупнялись, образуя аэрозоль диоктилфталата. Частицы этого золя в свою очередь поступали в смеситель *5* второго прибора КУСТ-2, женного шихтой с названной выше фракцией турбинного масла. они снова служили ядрами конденсации, но уже для паров турбинмасла. Укрупненные частицы получившегося аэрозоля направлялись определения их числа (счетной концентрации) и размеров в нефело- *6* и ультрамикроскоп *7*. Показания нефелометра предварительно бровались по счетно-весовому методу. Одна из калибровочных кривых ефелометра КОЛ-45 [4] (в зеленом свете для угла рассеяния 45°, без изатора) приведена на рис. 3. Величина $i$ представляет собой относиую интенсивность светорассеяния аэрозолем при единичной счетной ентрации, т. е. $i = I/n$, где $I$ — непосредственно измеряемая на неметре яркость аэрозоля, $n$ — счетная концентрация аэрозоля, опремая при помощи ультрамикроскопа. Пользуясь графиком рис. 3,

Определено совместно с Л. И. Кацовской.

можно по данным $I$ и $n$ определить радиус частиц масляного тумана. Т
ким же способом определялись размеры вторичных ядер [частиц диокті
фталата, имеющих практически одинаковый коэффициент преломлен
($m = 1{,}483$) с турбинным маслом ($m = 1{,}487$)]. При этом отдельного оп

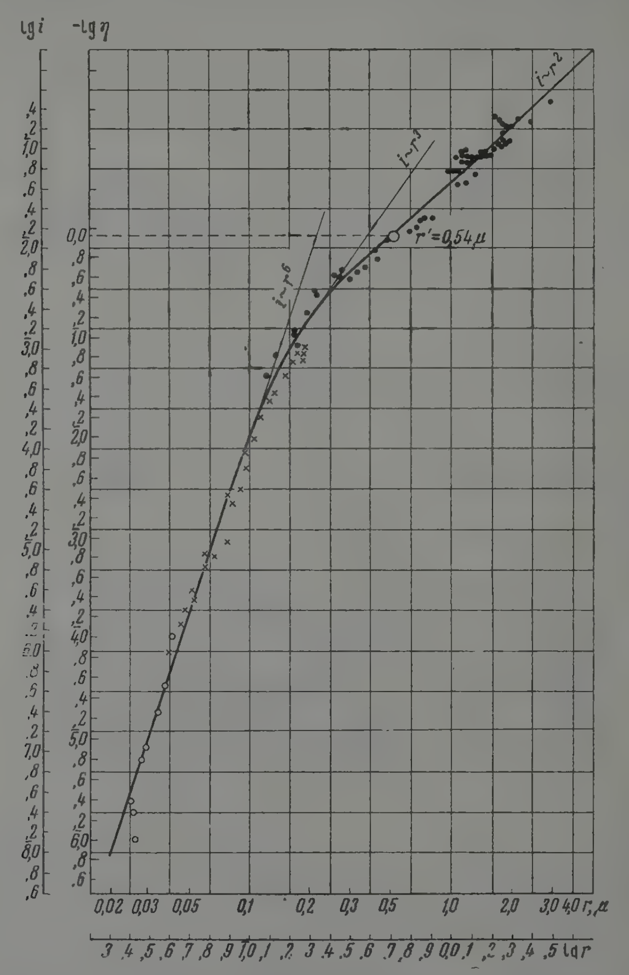



Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности рассеяния света от радиуса рассеивающих частиц с показателем преломления $m = 1{,}483$ (светлые кружки) и $m = 1{,}487$ (крестики — полидисперсный аэрозоль; темные кружки — монодисперсный аэрозоль). [Нефелометр КОЛ-45: угол рассеяния $\beta = 45°$; зеленый светофильтр ($\lambda_{\text{пред}} = 500$ и $570$ $m\mu$); неполяризованный свет]

деления счетной концентрации ядер не требовалось, поскольку число
стиц при укрупнении в приборе КУСТ-2 не изменяется. Размеры час
диоктилфталата (вторичных ядер) варьировались путем изменения ско
стей потоков в смесителе первого прибора КУСТ-2 (за счет регулирова
сброса 29) и путем изменения счетной концентрации первичных ядер. К
центрация вторичных ядер перед вторым прибором КУСТ-2 поддер

ась приблизительно постоянной, не превышающей $10^3$ в $см^3$. Для этой и применялись неселективные фильтры-разбавители *8* с известными фициентами разбавления. Скорость потока, поступающего в смеси- второго КУСТ-2, контролировалась по реометру *14* и также поддер-алась постоянной $v_2 = 4$ *л/мин*. Это достигалось регулированием сбро-2 или разбавления в смесителе *21*.

Полученная зависимость размера укрупненных частиц масла от раз-а вторичных ядер (частиц диоктилфталата) представлена на рис. 4.

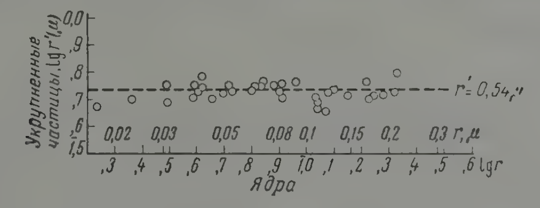



Рис. 4. Зависимость радиуса укрупненных частиц от радиуса ядер

Как видно из рис. 4, размер укрупненных частиц не зависит от размера конденсации в широком диапазоне изменения размера ядер. Постоян- размера укрупненных частиц в данном случае, очевидно, связано арактером кинетики роста, так как термодинамически равновесного мера частиц для практически однородного вещества не существует. Ес-бы имело значение равновесие между влиянием кривизны поверхности онцентрацией растворенного в масле диоктилфталата, то размер упненных частиц зависел бы от размера ядер.

Полученный результат показывает, что этап роста частиц в интервале меров, соответствующем различию в размерах минимальных и макси-ьных ядер (от $r = 0{,}015\,\mu$ до $r = 0{,}2\,\mu$) мал, по сравнению с общим вре-ем укрупнения частиц до конечных размеров (т. е. в данном случае до 0,54 μ). Поверхность всех частиц поэтому вырастает на одинаковую ичину $\Delta s$, по сравнению с которой различие в поверхности ядер ($s_{макс}$ — ) мало и не сказывается на конечном размере укрупненных частиц. яние размера ядер на размер укрупненных частиц должно, следова-ьно, проявляться только, когда поверхность ядер $s_0$ сравнима с прира-ием поверхности $\Delta s$ при укрупнении.

Одним из важных следствий полученного результата является изо-персность укрупненного аэрозоля. Однородность укрупненных частиц тверждена была также непосредственно при помощи фотоэлектриче- счетчиков частиц с амплитудным анализатором световых импульсов Кроме того, рассеянный свет от укрупненного аэрозоля в приборе ти-«Сова» [7] при наблюдении под соответствующими углами дает насы-ные цвета спектров Тиндаля, что также является свидетельством вы-ой изодисперсности укрупненного аэрозоля.

в) Зависимость размера укрупненных частиц счетной концентрации ядер. Эта зависимость опре-лялась на той же экспериментальной установке, рис. 2. Размер ядер за вым прибором КУСТ-2 сохранялся здесь постоянным ($r \approx 0{,}04\,\mu$). енялась только счетная концентрация ядер, за счет применения фильт--разбавителей *8* с различным коэффициентом разбавления. При очень ьших счетных концентрациях ядер и малом размере укрупненных ча-ц непосредственный счет укрупненных частиц в ультрамикроскопе за-днителен. Поэтому в данной серии опытов перед ультрамикроскопом олнительно устанавливались зажим *9* для фильтров-разбавителей и один прибор КУСТ-2 *19* для укрупнения разбавленного аэрозоля.

Результаты этих определений приведены на рис. 5. По оси абсцисс зд отложена величина $n^{-1/3}$, характеризующая среднее расстояние между седними частицами, и соответствующие значения $n$; по оси ординат по-прежнему $\lg r'$ укрупненных частиц. Как видно из графика, для обла счетных концентраций $n<10^3$ в *см*$^3$ ($n^{-1/3}>1$ *мм*) размер укрупненных стиц не зависит от $n$, т. е. каждая частица укрупняется независимо присутствия других частиц. Для области $n>10^5$ имеет место изменен

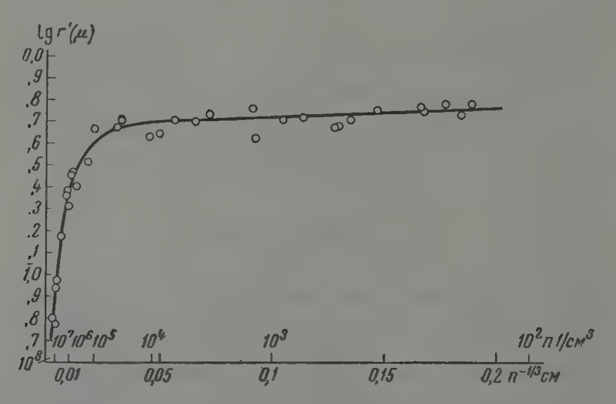



Рис. 5. Зависимость радиуса укрупненных частиц от среднего расстояния между ядрами (концентрации ядер)

радиуса укрупненных частиц, пропорциональное $n^{-1/3}$. В этом случае новная доля пара конденсируется в объеме, и приращение массы кажд частицы обратно пропорционально $n$ или $r^3 \sim 1/n$.

Возможности метода и области его испол зования. Как видно из рис. 3, для области $r<0{,}1\ \mu$ светорассеян резко уменьшается с уменьшением $r$. Поэтому ультрамикроскопичес счет частиц практически невозможен при $r<0{,}05\ \mu$, а нефелометричес измерения даже при больших счетных концентрациях ограничиваю областью $r>0{,}01\ \mu$. Для исследования аэрозолей с электрически нейтра ными частицами при $r<0{,}01\ \mu$ нет метода детектирования в непрерывн потоке.

Вышеописанный метод укрупнения ядер в потоке заполняет этот п бел. При этом он обеспечивает для частиц самых малых размеров такую чувствительность нефелометрических измерений (по счетным концент циям), как для частиц с $r \approx 0{,}5\ \mu$. В последнем случае при помощи, напр мер, нефелометров КОЛ-45 или КОЛ-90 [4] вполне доступны измерен при счетных концентрациях в несколько частиц на 1 *см*$^3$. Сохранение кой чувствительности для ядер любого размера означает феноменальн чувствительность метода к весовым концентрациям тонкодисперсн ядер, достигающую при ядрах с $r = 0{,}001\ \mu$ порядка $10^{-20}$ *г/см*$^3$, что, можно, также не является пределом.

Ввиду приблизительного постоянства размера укрупненных час (при $n<10^3$ в *см*$^3$), измеряемая нефелометром интенсивность рассеянн света зависит только от счетной концентрации ядер и служит поэт мерой счетной концентрации. Ультрамикроскопический счет частиц зд необходим лишь для градуировки нефелометрических показателей.

Для определения размера ядер в области тысячных и сотых микр могут служить измерения их осаждения в диффузионных батареях [ выполняемые при помощи метода укрупнения и нефелометра.

Метод укрупнения в сочетании с нефелометрическими измерениями т, кроме того, возможность построения нового оптического способа еделения размеров ядер конденсации в области сотых долей микрона. т способ заключается в следующем: пусть измеряемое при помощи неюметра относительное светорассеяние исходного аэрозоля равно $I = ni$, а после разбавления в $\varkappa$ раз и укрупнения равно $I' = ni'/\varkappa$, где $i$ $'$ — соответствующие светорассеяния при счетной концентрации $n = 1$ $см^{-3}$. Назовем коэффициентом усиления светорассеяния при укрупии величину

$$\eta = \frac{i'}{i} = \frac{\varkappa I'}{I}. \tag{1}$$

При постоянных условиях укрупнения разбавленного аэрозоля размер рупненных частиц постоянен и, следовательно, $i' = \mathrm{const}$ и величина $\sim i(r,m)$, где $r$ — радиус ядер конденсации, $m$ — комплексный коэфциент преломления вещества ядер. Для ядер данного вещества $\eta$ заит только от их размера, который, следовательно, может быть опреде- простыми нефелометрическими измерениями яркости укрупненного и одного аэрозоля, согласно (1).

На рис. 3 представлена зависимость $-\lg\eta$ от $r$ для ядер диоктиллата. Эта кривая совпадает с кривой $\lg i$ от $r$, так как $-\lg\eta = \lg i_{(r)} - \lg i'_{(r'_0)}$. В применявшихся условиях укрупнения $r'_0 = 0{,}54\,\mu$ соответствующая величина $\lg i'_{(r'_0)} = \bar{2}{,}14$. Этому значению на оси динат должен соответствовать нуль шкалы $-\lg\eta$. При других услоях укрупнения и другом значении $\lg i'$ шкала $-\lg\eta$ соответственно ремещается. Для рэлеевской области рассеяния света, отвечающей ловию $(2\pi r/\lambda)|m| < 1$ [8], интенсивность рассеяния пропорциональна личине $(m^2-1/m^2+2)^2$. Для применявшегося масла и диоктилфтаа эта величина равна 0,082. При определении размера ядер других ществ с другим значением $m$ можно, следовательно, также использоь градуировочную зависимость рис. 3, но вместо фактически именой величины $-\lg\eta_x$ следует брать величину:

$$-\lg\eta = -\lg\eta_x + \lg\left[0{,}082\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right)^2\right]. \tag{2}$$

Такой способ правомочен практически для всех прозрачных или слаболощающих в данном участке спектра частиц почти во всей области со- долей микрона по радиусу. Для более крупных частиц зависимость $m$ также может быть учтена теоретически, но соответствующие расчеты новятся более сложными [8]. К достоинствам описанного способа опреения размера малых ядер наряду с простотой измерения следует также ести его высокую чувствительность к изменениям $r$ (в рэлеевской обти $1/\eta \sim r^6$).

Следует, однако, иметь в виду, что получающиеся при этом средние чения $r$ являются результатом усреднения по закону $\bar{r}^6$, т. е. при знаельной полидисперсности ядер влияние фракций с большими разми частиц здесь проявляется сильнее, чем в счетно-весовом методе, где еделяется $\bar{r}^3$. Связь между чувствительностью метода к изменениям еделяемого параметра и соответствующим законом усреднения явется, впрочем, принципиально неизбежной и не может поэтому расатриваться как недостаток того или иного метода.

Метод укрупнения, таким образом, не только позволяет распростраь нефелометрические и ультрамикроскопические измерения на недо-

ступную для них область размеров частиц в сотые и тысячные микрон
но, кроме того, делает нефелометрические измерения более физичес
определенными (пропорциональность счетной концентрации) и откр
вает новые возможности в определении размеров частиц.

Сочетание нефелометрических измерений с методом укрупнения бл
годаря исключительной чувствительности и простоте определений чис
и размера частиц значительно расширяет экспериментальные возможнос
в ряде областей исследования. На основе такого сочетания могут быть п
строены новые методы исследования таких, например, вопросов, как: г
нерация, распространение и фильтруемость наиболее тонкодисперсн
аэрозолей разнообразного естественного и искусственного происхожд
ния; испаряемость твердых тел при относительно низких температур
(определяемая по числу и размерам ядер конденсации); упругость па
высококипящих жидкостей (определяемая по степени укрупнения ядер
обнаружение и измерение ничтожных дисперсных (или газовых, способн
превращаться в дисперсные) примесей в газах и т. д.

Описанный прибор КУСТ-2 может быть также использован в качест
генератора монодисперсных аэрозолей в широком диапазоне размер
частиц. По сравнению с известным, специально предназначенным для это
цели генератором Ла-Мера [6], прибор КУСТ-2, на наш взгляд, име
преимущество в легкости регулирования и воспроизводимости режим
работы. Предназначенный в основном для количественных измерени
ядер конденсации прибор КУСТ-2 отличается от генератора Ла-Мер
кроме способа создания пересыщения, также более четким разграничение
зон прибора, исключающим влияние неконтролируемых факторов. Н
сыщение паром и подогрев потока в приборе КУСТ-2, вследствие больш
поверхности контакта с пропитывающей зерненый силикагель нагрет
жидкостью, осуществляется всегда полно и не сопровождается генераци
ядер или изменением характеристик вводимых ядер, как это имеет мес
в генераторе Ла-Мера. Источник ядер в приборе КУСТ-2 отделен и н
зависим, а турбулентный режим в начальной зоне смешения поток
обеспечивает равные условия роста для всех частиц.

При выполнении измерений, приведенных в данной работе, больш
труд был вложен лаборантом М. Е. Панкратовой, за что авторы выража
ей благодарность.

## Выводы

В описанном методе укрупнение ядер конденсации происходит в н
прерывном потоке за счет пересыщенных паров веществ, имеющих весь
малую равновесную упругость пара при комнатной температуре. Пер
сыщение создается путем смешения потоков разной температуры. Образу
щиеся укрупненные частицы достаточно стабильны, что позволяет опр
делять их размер и концентрацию при помощи нефелометрических и ул
трамикроскопических измерений. Приведена градуировочная зависимос
интенсивности $i$ рассеянного света от размера частиц в диапазоне радиус
от 0,015 до 3,0 $\mu$. Показано, что радиус $r'$ укрупненных частиц не завис
от размера ядер $r$ и от их концентрации $n$, если $n \leqslant 10^3$ *см*$^{-3}$. В этих усл
виях яркость монодисперсного укрупненного аэрозоля в нефеломет
пропорциональна счетной концентрации ядер, а измерения коэффициен
усиления яркости при укрупнении $\eta = i'/i$ дают возможость прос
определять средний размер ядер. Чувствительность метода к весовым ко
центрациям наиболее тонких ядер достигает $10^{-20}$ *г/см*$^{-3}$.

Поступила
17. VII. 1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дас-Гупта и С. Гхош, Камера Вильсона и ее применение в физике, ИИЛ, М., 1947.
рабовский, Атмосферные ядра конденсации, Гидрометеоиздат, Л., 1956.
. Г. Амелин, Теоретические основы образования тумана в химических производствах, Госхимиздат, М.— Л., 1951.
. И. Коган, Заводск. лаборатория, № 2, 215, 1958.
. Г. Лактионов, Статья в Сб. «Исследование облаков, осадков и грозового электричества», Гидрометиздат, II, 1957, стр. 200—204.
). Sincler and V. K. La Mer, Chem. Revs, 44, 245, 1949.
V. Thomas Jess, J. Colloid Sci., 10, 246, 1955.
. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, ГИТТЛ, М.— Л., 1951.

---

## GROWTH AND MEASUREMENT OF CONDENSATION NUCLEI IN A CONTINUOUS STREAM

***Ya. I. Kogan*** **and** ***Z. A. Burnasheva*** (*Electrostal*)

Summary

In the method described nuclear growth takes place by condensation in a continuous am of the supersaturated vapors of substances with very small equilibrium vapor sures at room temperature. Supersaturation is created by mixing streams of different peratures. The enlarged particles are sufficiently stable for their size and concentra- to be determined by means of nephelometric and ultramicroscopic measurements. calibration function for the relation between the intensity $i$ of the scattered light and particle size over a radial range of 0.015 to 3.0 microns has been presented. It has been vn that the radius r′of the enlarged particles does not depend upon the size of the nu- , r, nor upon their concentration, n, if $n \leqslant 10^{3}/cm^{-3}$. Under such conditions the bright- of the monodisperse enlarged aerosol in the nephelometer is proportional to the nu- r count, and measurement of the brightness increase factor during the growth process $= \frac{i'}{i}$ allows one to determine simply the mean size of the nuclei. The sensitivity of the hod to the weight concentrations of the smaller nuclei reaches a value of $10^{-20}$ g. cm$^{-3}$

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

# ЭНЕРГИЯ ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕНЗОЛА И *н*-ГЕКСАНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГИДРООКИСИ МАГНИЯ

*Д. П. Пошкус и А. В. Киселев*

В работе [1] нами было высказано предположение, что основной прич ной, вызывающей изменение отношения теплот адсорбции паров бензо и *н*-гексана на полярных адсорбентах и, в частности, на поверхности гидр окиси магния, по сравнению с этим отношением на поверхности графит является более сильное электростатическое взаимодействие молек бензола, чем молекул *н*-гексана, с электрическим полем над поверхност полярного адсорбента и, в частности, над решеткой гидроокиси магни В связи с этим представляло интерес бол подробно рассмотреть энергию сил взаим действия молекул бензола и *н*-гексана с п верхностью гидроокиси магния. Энергия а сорбции ряда углеводородов на графи была рассмотрена нами в [2, 3] и на оки магния в [4].

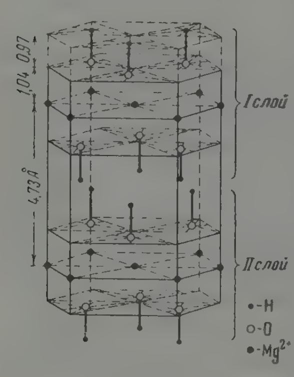



Рис. 1. Элемент решетки гидроокиси магния

Гидроокись магния имеет слоистую ио ную кристаллическую решетку ромбоэдр ческой системы типа $CsJ_2$. На рис. 1 изобр жен элемент решетки гидроокиси магни Ось гидроксильных ионов в решетке гидр окиси магния направлена перпендикуляр к плоскости слоя [5, 6]. Каждый слой, к видно из рис. 1, состоит из плоскости ион магния, заключенной между двумя плоск стями гидроксильных ионов, причем кажду плоскость гидроксильных ионов в сво очередь можно рассматривать состоящей плоскости атомов кислорода и плоскости атомов водорода. На рис. показана проекция ионов первого слоя на базисную плоскость гидр окиси магния. Ионы магния лежат во второй плоскости, гидроксил ные ионы, обозначенные сплошными кружками, — в первой, а обозначе ные пунктирными кружками, — в третьей плоскости. Силы связи внут слоев значительно больше, чем между слоями, благодаря чему у гидр окиси магния ярко выражено слоистое макроскопическое строение. Д аметр пластин гидроокиси магния приблизительно в десять раз боль их толщины [7, 8]. Следовательно, поверхность кристаллитов гидр окиси магния состоит главным образом из базисной ее грани, для котор нами и производился расчет энергии адсорбционных сил.

Ввиду того, что мы не располагали достаточными для полного расче энергии адсорбции сведениями об электрических и магнитных свойства гидроокиси магния, в настоящей работе нами были рассчитаны только о носительные значения и лишь для энергии дисперсионного взаимодейств молекул бензола и *н*-гексана с базисной гранью гидроокиси магни Электрическое поле над базисной гранью гидроокиси магния и взаимоде ствие с ним молекул бензола и *н*-гексана рассмотрены нами в статье [9

В качестве силовых центров молекул бензола и гексана, как и в случ расчета энергии адсорбции некоторых молекул углеводородов на оки

ния и на графите [2—4], мы приняли их звенья $CH_3$, $CH_2$ и $CH_{аром}$, качестве дисперсионных силовых центров решетки гидроокиси магния приняли в отдельности атомы водорода H и кислорода O гидраоксиль- ионов и ионы магния $Mg^{2+}$. Расчет $\Phi_{iD}$-потенциала дисперсионного вза- действия звена молекулы углерода $i$ ($CH_3$, $CH_2$ и $CH_{аром}$) с силовыми рами решетки гидроокиси магния $j$ (H, O и Mg) мы произвели для трех ожений над базисной гранью гидро- си магния: над гидроксильным ионом вой (наружной) плоскости (положе- $A$), над центром треугольника из гид- сильных ионов первой плоскости, под рым лежит ион магния второй плос- и (положение $B$) или гидроксильный третьей плоскости (положение $C$).

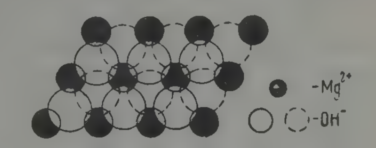



Рис. 2. Проекция первого слоя гидроокиси магния на ее базисную грань

Нами были учтены только два первых на разложения дисперсионного потен- ла в ряд, представляющих собой потенциалы диполь-дипольного иполь-квадрупольного взаимодействий, так как последующие чле- этого разложения, как было показано нами в работах [2—4], вно- уже незначительный вклад в общий потенциал дисперсионного вза- действия. Таким образом,

$$\Phi_{iD} = -C_{1i\mathrm{H}}\Sigma r_{i\mathrm{H}}^{-6} - C_{1i\mathrm{O}}\Sigma r_{i\mathrm{O}}^{-6} - C_{1i\mathrm{Mg}}\Sigma r_{i\mathrm{Mg}}^{-6} - C_{2i\mathrm{H}}\Sigma r_{i\mathrm{H}}^{-8} - - C_{2i\mathrm{O}}\Sigma r_{i\mathrm{O}}^{-8} - C_{2i\mathrm{Mg}}\Sigma r_{i\mathrm{Mg}}^{-8}, \quad (1)$$

$C_1$ и $C_2$ — константы соответственно диполь-дипольных и диполь- рупольных взаимодействий, а $r_{ij}$ — расстояния от центра $i$-го звена рбированной молекулы углерода до $j$-го сорта (H, O или $Mg^{2+}$) сило- центров решетки гидроокиси магния.

Расчет констант дисперсионного взаимо- йствия. Константы диполь-дипольного взаимодействия вычисля- по формуле Кирквуда — Мюллера, а константы диполь-квадруполь- взаимодействия, как и в работах [2—4], вычислялись по формулам, ченным Геллером [10], причем характеристические частоты $\nu$ вза- действующих частиц оценивались из их поляризуемостей $\alpha$ и диа- итных восприимчивостей $\chi$ при помощи соотношения [11, 12]

$$\nu = -\frac{4mc^2}{h}\frac{\chi}{\alpha}, \quad (2)$$

$m$ — масса электрона, $c$ — скорость света, $h$ — константа Планка. нятые в данном расчете значения $\alpha$ и $\chi$, так же как и вычисленные зна- я констант $C_1$ и $C_2$ взаимодействия звеньев молекул углеводородов $CH_2$ и $CH_{аром}$ с атомами водорода H и кислорода O гидроксильных в и ионами магния $Mg^{2+}$, приведены в табл. 1.

оляризуемость гидроокиси магния $\alpha_{Mg(OH)_2}$ мы оценили из показа- преломления $n_D = 1{,}559$ при помощи соотношения

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} v = \frac{4\pi}{3} N_{\mathrm{A}} \alpha_{\mathrm{Mg(OH)_2}},$$

$v$ — мольный объем гидроокиси магния, $N_{\mathrm{A}}$ — число Авогадро. Для в магния в решетке гидроокиси магния были приняты значения $\alpha$ те же, что и в решетке окиси магния [4]. Для гидроксильных в $\alpha_{OH^-}$ мы определили из соотношения $\alpha_{Mg(OH)_2} = \alpha_{Mg^{2+}} + 2\alpha_{OH^-}$. атомов водорода, связанных с атомами кислорода и образующих

Таблица

**Значения α, χ и констант дисперсионного взаимодействия звеньев молекул углеводородов с гидроокисью магния**

| Силовой центр | $\alpha\cdot10^{24}$, $см^3$ | $-\chi\cdot10^{30}$, $см^3$ | $C_1\cdot10^{45}$, $\frac{ккал}{моль}\,см^6$ | | | $C_2\cdot10^{61}$, $\frac{ккал}{моль}$ см | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | H (в $OH^-$) | O (в $OH^-$) | $Mg^{2+}$ | H (в $OH^-$) | O (в $OH^-$) | M |
| $OH^-$ | 1,51 | 15 [13] | — | — | — | — | — | — |
| H(в $OH^-$) | 0,43 [14] | 4,9 [15] | — | — | — | — | — | — |
| O (в $OH^-$) | 1,08 | 11,1 | — | — | — | — | — | — |
| $Mg^{2+}$ | 0,11 | 6,7 | — | — | — | — | — | — |
| $CH_3$ | 2,26 | 23,6 | 0,374 | 0,893 | 0,156 | 0,96 | 1,61 | 0, |
| $CH_2$ | 1,82 | 18,9 | 0,300 | 0,717 | 0,126 | 0,52 | 1,29 | 0, |
| $CH_{аром}$ | 1,72 | 15,3 | 0,261 | 0,626 | 0,103 | 0,49 | 1,22 | 0, |

гидроксильные ионы в решетке гидроокиси магния значения $\alpha_H$ и χ за отсутствием более точных сведений, мы приняли равными соотв ствующим значениям для атомов водорода, связанных с атомами уг рода. Для атомов кислорода гидроксильных ионов значения $\alpha_O$ и были оценены из соотношений $\alpha_{OH^-} = \alpha_O + \alpha_H$ и $\chi_{OH^-} = \chi_O + \chi_H$.

Расчет степенных сумм. Расчет сумм $\Sigma r_{ij}^{-n}$, где $n = 6$ и $j = H$, O или $Mg^{2+}$, нами был произведен для ряда значений расст ния $z$ рассматриваемой точки над базисной гранью гидроокиси магн от наружной плоскости атомов водорода гидроксильных ионов д вышеуказанных трех положений над этой гранью (для положений $A$, и $C$). При расчете значений этих сумм были приняты следующие з чения констант решетки гидроокиси магния: $a = 3{,}11$ Å, $c = 4{,}73$ $u = 0{,}22$ и расстояния между ядрами атомов водорода и кислор в гидроксильном ионе $l_{OH^-} = 0{,}97$ Å. Непосредственное суммирова производилось до $r_{ij} = 10$ Å. Вклады остального объема решетки оп делялись путем интегрирования по остальным площадям первых дес плоскостей гидроксильных ионов и первых пяти плоскостей ионов м ния (вклады соответствующих плоскостей суммировались), а вкла

Таблица

**Результаты расчета $\Sigma r_{ij}^{-n}$ $см^{-n}$ над базисной гранью гидроокиси магния**

| Положение | z, Å | n = 6 | | | n = 8 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Sigma r_{iH}^{-6}\cdot10^{-45}$ | $\Sigma r_{iO}^{-6}\cdot10^{-45}$ | $\Sigma r_{iMg}^{-6}\cdot10^{-45}$ | $\Sigma r_{iH}^{-8}\cdot10^{-60}$ | $\Sigma r_{iO}^{-8}\cdot10^{-60}$ | $\Sigma r_{iMg}^{-8}\cdot10^{-6}$ |
| A | 2,488 | 6,1982 | 1,6511 | 0,4980 | 7,8453 | 0,8463 | 0,152 |
| | 2,799 | 3,6215 | 1,1858 | 0,3875 | 3,3650 | 0,4944 | 0,102 |
| | 3,110 | 2,3004 | 0,8896 | 0,3099 | 1,6298 | 0,3061 | 0,071 |
| | 3,421 | 1,5637 | 0,6812 | 0,2488 | 0,8689 | 0,1976 | 0,050 |
| | 3,732 | 1,0895 | 0,5390 | 0,2041 | 0,4979 | 0,1328 | 0,036 |
| B | 2,488 | 4,6197 | 1,5776 | 0,5057 | 4,1846 | 0,7470 | 0,155 |
| | 2,799 | 3,0686 | 1,1651 | 0,3899 | 2,2790 | 0,4610 | 0,103 |
| | 3,110 | 2,1001 | 0,8836 | 0,3114 | 1,2882 | 0,2944 | 0,072 |
| | 3,421 | 1,4823 | 0,6754 | 0,2517 | 0,7557 | 0,1929 | 0,050 |
| | 3,732 | 1,0761 | 0,5302 | 0,1951 | 0,4596 | 0,1305 | 0,035 |
| C | 2,488 | 4,6182 | 1,5805 | 0,4980 | 4,1845 | 0,7472 | 0,152 |
| | 2,799 | 3,0670 | 1,1563 | 0,3875 | 2,2789 | 0,4602 | 0,102 |
| | 3,110 | 2,1018 | 0,8758 | 0,3099 | 1,2883 | 0,2936 | 0,071 |
| | 3,421 | 1,4835 | 0,6738 | 0,2488 | 0,7558 | 0,1927 | 0,050 |
| | 3,732 | 1,0830 | 0,5288 | 0,2041 | 0,4604 | 0,1304 | 0,036 |

ального объема решетки определялись путем интегрирования по ему. Полученные таким путем значения сумм $\Sigma r_{ij}^{-n}$ приведены в табл. 2.

Расчет энергии дисперсионного взаимодействия. дстановкой в выражение (1) значений констант дисперсионного взаимоствия, приведенных в табл. 1, и значений сумм $\Sigma r_{ij}^{-n}$, приведенных абл. 2, были получены значения потенциальной энергии дисперсиони взаимодействия звеньев молекул углеводородов $CH_3$, $CH_2$ и $CH_{аром}$ азисной гранью гидроокиси магния $\Phi_{iD}$ для положений $A$, $B$ и $C$ расстояниях $z = 0,8a$; $0,9a$; $1,0a$; $1,1a$ и $1,2a$. Полученные значе- $\Phi_{iD}$ приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, значения $\Phi_{iD}$ для

Таблица 3

**Результаты расчета $\Phi_{iD}$ для разных положений и разных $z$ над базисной гранью гидроокиси магния, *ккал/моль***

| вено | Положение | $z = 2,488$ Å | $z = 2,799$ Å | $z = 3,110$ Å | $z = 3,421$ Å | $z = 3,732$ Å |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ | $A$ | 4,762 | 2,878 | 1,908 | 1,348 | 0,990 |
| | $B$ | 3,741 | 2,544 | 1,795 | 1,301 | 0,971 |
| | $C$ | 3,741 | 2,535 | 1,788 | 1,301 | 0,975 |
| $CH_2$ | $A$ | 3,625 | 2,226 | 1,492 | 1,059 | 0,783 |
| | $B$ | 2,897 | 1,985 | 1,409 | 1,026 | 0,770 |
| | $C$ | 2,897 | 1,978 | 1,404 | 1,024 | 0,772 |
| ром | $A$ | 3,192 | 1,954 | 1,307 | 0,928 | 0,683 |
| | $B$ | 2,544 | 1,740 | 1,233 | 0,898 | 0,673 |
| | $C$ | 2,543 | 1,734 | 1,229 | 0,897 | 0,675 |

ожений $B$ и $C$ для данного $z$ практически совпадают, т. е. эти пожения в отношении энергии дисперсионного взаимодействия практики не отличаются.

Равновесные расстояния $r_0$ центров звеньев $CH_3$ и $CH_2$ от ядер мов водорода поверхностных гидроксильных ионов решетки гидроси магния принимались рави сумме соответствующих дерваальсовых «радиусов». нятые значения этих ванзаальсовых радиусов для атоводорода гидроксильных иои звеньев $CH_3$ и $CH_2$ молекул еводородов и полученные из радиусов значения равновесрасстояний центров звеньев и $CH_2$ от наружной плоскости мов водорода базисной грани роокиси магния $z_0$ для положений $A$, $B$ и $C$ над ней приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Принятые значения вандерваальсовых радиусов и равновесных расстояний**

| Частица | Вандерваальсовый радиус частицы, Å | $z_0$, Å | |
|---|---|---|---|
| | | положение $A$ | положение $B$ и $C$ |
| H | 1,2 | — | — |
| $CH_3$ | 2,0 | 3,2 | 2,65 |
| $CH_2$ | 2,0 | 3,2 | 2,65 |

Молекула бензола в целом, ввиду компактного и плоского ее строе-, по-видимому, лежит плоско над вершинами вандерваальсовых сфер ужных частиц адсорбента [2,3], в данном случае — атомов водорода. Слеательно, равновесное расстояние звена $CH_{аром}$, связанного в молекуле зола, от наружной плоскости атомов водорода базисной грани гидроси магния для разных положений над этой гранью должно быть одиовым и приблизительно равным сумме вандерваальсового радиуса ма водорода (1,2 Å) и половины вандерваальсовой толщины молекулы зола (1,85 Å), т. е. равно около 3,05 Å.

Значения $\Phi_{iD}$ для разных положений над базисной гранью гидроси магния при $z = z_0$ были определены из логарифмических графи- зависимости соответствующих $\Phi_{iD}$ от $z$ и приведены в табл. 5. Для

примера на рис. 3 показана зависимость $\lg \Phi_{iD}$ от $\lg z$ для звена С
для положений $A$ и $B$.

Расчет энергии дисперсионного взаимодействия целых молекул уг
водородов с базисной гранью гидроокиси магния был произведен
допущении, что звенья достаточно больших молекул углеводоро
с одинаковой плотностью покрывают все положения над гранью, и что каждое звено молекулы алифатического углеводорода принимает собственное равновесное расстояние $z = z_0$ для данного положения над гранью, а группы $CH_{аром}$ молекулы бензола во всех положениях находятся на расстоянии $z = 3{,}05$ Å, равном сумме половины вандерваальсовой толщины молекулы бензола и вандерваальсового радиуса атома водорода. Были получены средние значения энергии, дисперсионно
взаимодействия $\overline{\Phi}_{iD}$ соответствующих звеньев для положений $A$, $B$ и
Эти средние значения $\overline{\Phi}_{iD}$ приведены в последнем столбце табл. 5. Д
бензола над базисной гранью г
роокиси магния — $\overline{\Phi}_D = 8{,}0$ *кка
/моль*, а для *н*-гексана — $\overline{\Phi}_D$
$= 13{,}3$ *ккал/моль*.

Таблица

**Значения $\Phi_{iD}$ при равновесных расстояниях в разных положениях, *ккал/моль***

| Звено | Положение $A$ | Положение $B$ и $C$ | Ф |
|---|---|---|---|
| $CH_3$ | 1,72 | 3,04 | 2, |
| $CH_2$ | 1,35 | 2,36 | 2, |
| $CH_{аром}$ | 1,41 | 1,31 | 1, |

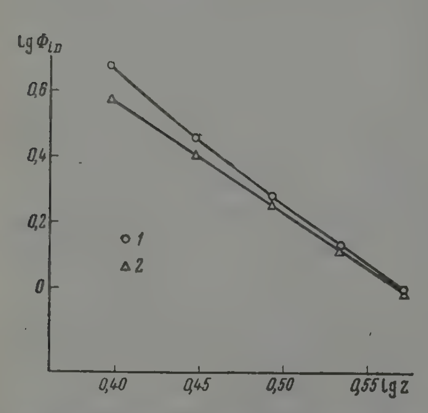



Рис. 3. Зависимость $\lg \Phi_{iD}$ от $\lg z$ звена $CH_3$ для положений: *1* — *A* и *2* — *B* над базисной гранью гидроокиси магния

Таким образом, энергия д
персионного взаимодействия мо
кулы бензола с базисной гран
гидроокиси магния меньше,
молекулы *н*-гексана, аналогич
случаю взаимодействия этих мо
кул с базисной гранью граф
[2, 3]. Следовательно, дисперси
ное взаимодействие молекул б
зола и *н*-гексана с базисной гран
гидроокиси магния не может б
ответственно за наблюдаемое
гидроокиси магния сильное по
шение отношения теплот адсо
ции бензола и *н*-гексана по ср
нению с этим отношением
адсорбции этих паров на граф

## Выводы

Вычислены относительные значения энергии дисперсионного взаи
действия молекул бензола и *н*-гексана с базисной гранью гидроок
магния. Показано, что дисперсионное взаимодействие этих молекул с
зисной гранью гидроокиси магния не может быть ответственно за набл
даемое на гидроокиси магния сильное увеличение отношения стандартн
теплот адсорбции бензола и *н*-гексана по сравнению с этим отношени
на неполярном адсорбенте — на графите.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
25. X. 1958

## ЛИТЕРАТУРА


А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Коллоидн. ж., **22**, 25, 1960.
Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, 1314, 1957.
Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1196, 1959.
А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Ж. физ. химии, **32**, 2824, 1958.
J. D. Bernal, H. D. Megaw. Proc. Roy. Soc., **A151**, 384, 1935.
H. E. Peth, H. D. Megaw, J. Optic. Soc. Amer., **44**, 744, 1954.
O. E. Radczewski, Tonindustrie Ztg. u. Keramische Rundschau, **77**, 291, 1953.
А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 412, 1959.
Д. П. Пошкус, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, **34**, 2646, 1960.
R. Heller, J. Chem. Phys., 9, 1954, 1941.
A. Müller, Proc. Roy, Soc., **A154**, 624, 1936.
F. London, Trans. Faraday Soc., **33**, 8, 1937.
Landolt-Börnstein, Tabellen, Auft. 6, Bd. I, Teil. I. S. 397.
[13], Teil 3, S. 513.
[13], Teil 3, S. 532.


---

## ENERGY OF DISPERSION INTERACTION OF BENZENE AND n-HEXANE WITH MAGNESIUM HYDROXIDE SURFACE

***D. P. Poshkus*** and ***A. V. Kiselev*** (*Moscow*)


Summary

The relative values for the energy of dispersion interaction of benzene and n-he-
e molecules with the basal plane of magnesium hydroxide have been calculated. It
been shown that such interaction cannot be responsible for the considerable increase ob-
ed in the ratio of the standard heats of adsorption of benzene and n-hexane on mag-
um hydroxide over that on the non-polar adsorbent, graphite.


---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 №

# ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ НАД БАЗИСНОЙ ГРАНЬЮ ГИДРООКИСИ МАГНИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С НИМ МОЛЕКУ БЕНЗОЛА И *н*-ГЕКСАНА

*Д. П. Пошкус и А. В. Киселев*

В предыдущей работе [1] нами был произведен расчет значений эне гий дисперсионного взаимодействия молекул бензола и *н*-гексана с бази ной гранью гидроокиси магния, и было показано, что это взаимодейств не может быть ответственным за наблюдаемое на гидроокиси магния сильн повышение отношения теплот адсорбции бензола и *н*-гексана, по срав нию с этим отношением для адсорбции на графите. В связи с этим предста ляло интерес рассмотреть энергию электростатического взаимодейств молекул бензола и *н*-гексана с электрическим полем над базисной гран гидроокиси магния. Наложение именно электростатического взаимоде ствия на дисперсионное, как мы предполагали [2], вызывает сильное и менение отношения теплот адсорбции этих веществ на поверхности ги роокиси магния по сравнению с этим отношением для неполярного а сорбента — графита. Для этого необходимо рассмотреть электростати ское поле над базисной гранью гидроокиси магния.

Электростатическое поле. Дипольный момент гидр ксильных ионов и детальный характер связи ионов магния с гидроксил ными ионами в решетке гидроокиси магния неизвестны, и, следователь точный расчет электрического поля над гидроокисью магния в настоящ время является затруднительным. Поэтому нами была рассмотрена висимость слагающей напряженности электрического поля $F_z$ над бази ной гранью гидроокиси магния, направленной перпендикулярно к эт грани, от величины дипольного момента гидроксильных ионов, от степе гомеополярности связи ионов магния с гидроксильными ионами и от ра стояния $z$ от этой грани для двух положений над нею: над гидроксильн ионом и над центром треугольника из гидроксильных ионов. Напряже ность поля $F_z$ вычислялась как сумма напряженностей в рассматриваем точке, создаваемых базисными плоскостями решетки гидроокиси магни состоящими из одного сорта ионов (ионов магния и ионов гидроксила) диполями гидроксильных ионов.

Напряженность электрического поля над базисной плоскостью одно сорта ионов $F_{z\varepsilon}$ (над бесконечной двумерной гексагональной сеткой эт ионов), как и в [3], нами вычислялась суммированием вкладов отдельн зарядов, находящихся в плоскости такой сетки до определенного р стояния от основания перпендикуляра, опущенного из рассматриваем точки над плоскостью на эту плоскость (по 96 или 97 ионам, в зависимос от положения над сеткой). Вклад более отдаленных ионов определяся пут интегрирования, принимая однородное распределение заряда в остальн части плоскости.

Результаты расчета $F_{z\varepsilon}/\frac{\varepsilon}{a^2}$ над бесконечной двумерной гексагональн сеткой одного сорта ионов ($a$ — константа сетки, $\varepsilon$ — заряд иона) для дв положений над нею: над ионом и над центром треугольника, образованн ионами, для ряда значений расстояния рассматриваемой точки над с

й до плоскости сетки, приведены в табл. 1. Зависимость $F_{z\varepsilon}/\frac{\varepsilon}{a^2}$ от $z/a$ афически изображена на рис. 1.

Таблица 1

**Величины $F_{z\varepsilon}\Big/\frac{\varepsilon}{a^2}$ над бесконечной двумерной гексагональной сеткой точечных зарядов $\varepsilon$**

| $\frac{z}{a}$ | Положение | | $\frac{z}{a}$ | Положение | |
|---|---|---|---|---|---|
| | над зарядом | над центром треугольника из зарядов | | над зарядом | над центром треугольника из зарядов |
| 0,5 | — | 6,741 | 1,2 | 7,261 | 7,252 |
| 0,6 | 7,846 | — | 1,5 | 7,254 | 7,255 |
| 0,8 | 7,387 | 7,191 | 2,0 | 7,253 | 7,255 |
| 1,0 | 7,285 | 7,241 | 2,5 | 7,252 | 7,255 |
| | | | ∞ | 7,255 | 7,255 |

Напряженность электрического поля $F_{zp}$ над двумерной гексагональной ткой диполей гидроксильных ионов $p$, направленных перпендикулярно плоскости сетки, была вычислена едующими двумя способами.

1) Двумерная гексагональная сет- диполей гидроксильных ионов $p$, правленных перпендикулярно к оскости этой сетки, заменялась умя параллельными, находящими- на расстоянии $l$ друг от друга, умерными гексагональными сетка- точечных зарядов, одной с заря- ми $+\varepsilon$, другой с зарядами $-\varepsilon$, т. е. поли $p$ мы заменили двумя точеч- ими зарядами $+\varepsilon$ и $-\varepsilon$, находя- имися на расстоянии $l$ друг от уга, причем $l$ приняли равным ине связи OH (0,97 Å), а $|\varepsilon|$ опре- лили из соотношения $|\varepsilon| = p/l$.

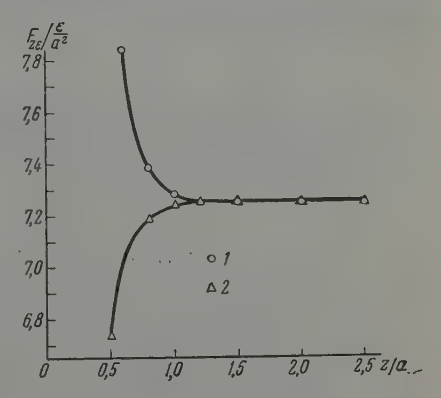



Рис. 1. Зависимость напряженности электрического поля $F_{z\varepsilon}/\frac{\varepsilon}{a^2}$ от расстояния $z/a$ над бесконечной двумерной гексагональной сеткой одного знака точечных зарядов для двух положений над сеткой: *1* — над зарядом, *2* — над центром треугольника из зарядов

Значения $F_{zp}$ над двумя парал- льными, находящимися на рассто- ии $l$ друг от друга, двумерными ксагональными сетками одной с за- дами $+\varepsilon$, другой с зарядами $-\varepsilon$ я ряда значений расстояний $z$ от ссматриваемой точки над этими тками, до плоскости, проходящей раллельно и в середине сеток, мы вычислили суммированием значе- й $F_{z\varepsilon}$ в рассматриваемой точке над сетками, создаваемых в этой чке каждой сеткой в отдельности. Значения $F_{z\varepsilon}$ мы определили из с. 1. Результаты расчета $F_{zp}/\frac{p}{a^3}$ $(l = 0{,}97$ Å) и $F_{zp}/p$ $(a = 3{,}11$Å) при- дены в табл. 2.

2) Диполи гидроксильных ионов рассматривались точечными. $F_{zp}$ над умерной гексагональной сеткой точечных диполей $p$, направленных рпендикулярно к плоскости сетки, как и при расчете $F_{z\varepsilon}$ над двумер- й сеткой одного сорта зарядов, мы вычислили суммированием напря- енностей полей $F_z$, создаваемых диполями, находящимися в плоскости тки до определенного расстояния от основания перпендикуляра, опу- енного из рассматриваемой точки над сеткой на ее плоскость, а вклад тальных диполей определили интегрированием.

Таблица 2

**Величины $F_{zp}$ над двумерной гексагональной сеткой диполей $p$ ($l = 0{,}97$ Å)**

| $\frac{z}{a}$ | $z$ | Над диполем | | Над центром треугольника из диполей | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $F_{zp}/\frac{p}{a^3}$ | $(F_{zp}/p)\cdot 10^{-23}$ | $F_{zp}/\frac{p}{a^3}$ | $(F_{zp}/p)\cdot 10^{-23}$ |
| 0,8 | 2,488 | 1,31 | 0,437 | —0,626 | —0,208 |
| 1,0 | 3,11 | 0,292 | 0,097 | —0,135 | —0,045 |
| 1,2 | 3,732 | 0,072 | 0,024 | —0,030 | —0,010 |
| 1,5 | 4,665 | 0,003 | 0,001 | —0,003 | —0,001 |
| 2,0 | 6,22 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

Результаты расчета $F_{zp}\bigg/\frac{p}{a^3}$ над бесконечной двумерной гексагонал ной сеткой точечных диполей $p$ для ряда значений расстояния $z$ ра сматриваемой точки над сеткой от плоскости сетки для двух положени над нею: над диполем и над центром треугольника из диполей, прив дены в табл. 3. В третьем и пятом столбцах табл. 3 приведены зн чения $F_{zp}/p$ для базисной плоскости гидроокиси магния ($a = 3{,}11$ Å

Таблица 3

**Результаты расчета $F_{zp}$ над бесконечной двумерной гексагональной сеткой точечных диполей $p$**

| $\frac{z}{a}$ | Над диполем | | Над центром треугольника из диполей | |
|---|---|---|---|---|
| | $F_{zp}/\frac{p}{a^3}$ | $(F_{zp}/p)\cdot 10^{-23}$ | $F_{zp}/\frac{p}{a^3}$ | $(F_{zp}/p)\cdot 10^{-23}$ |
| 0,8 | 0,9834 | 0,328 | —0,4544 | —0,151 |
| 1,0 | 0,2267 | 0,075 | —0,1077 | —0,036 |
| 1,2 | 0,0536 | 0,018 | —0,0240 | —0,008 |
| 1,5 | 0,0054 | 0,002 | —0,0025 | —0,001 |
| 2,0 | 0,0009 | 0,000 | —0,0002 | 0,000 |

Как видно из табл. 2 и 3, оба способа расчета $F_{zp}$ над бесконечн двумерной сеткой диполей, направленных перпендикулярно к плоскос этой сетки, дают довольно близкие результаты.

При расчете $F_z$ над базисной гранью гидроокиси магния нами пр нималось, что эффективные отрицательные заряды гидроксильных ион сосредоточены в центрах атомов кислорода *. Значения $F_z$ над отдел ными двумерными сетками определялись из графиков зависимости над сеткой от расстояния между рассматриваемой точкой и плоскост сетки. При учете $F_z$, создаваемой диполями гидроксильных ионов, м использовали значения $F_{zp}/p$, полученные при замене диполя гидроксил ного иона двумя точечными зарядами (приведенные в табл. 2).

Далее были рассчитаны зависимости напряженности электростатич ского поля $F_z$ над одним базисным слоем решетки гидроокиси магн от дипольного момента $p$ гидроксильных ионов, от гомеополярност связи ионов магния с ионами гидроксила и от расстояния $z$ между ра сматриваемой точкой над слоем и наружной плоскостью атомов вод рода гидроксильных ионов для двух положений: над гидроксильн ионом (положение $A$) и над центром треугольника из гидроксильн ионов, под которым лежит ион магния (положение $B$). Значения $F_z$ н

* Эффективные заряды ионов гидроксила и магния определялись для разн степеней гомеополярности связи между этими ионами.

нтром треугольника, образованного гидроксильными ионами, [под торым лежит ион гидроксила (положение $C$) при данном значении $z$ актически совпали с соответствующими значениями для положения $B$.

Вклады в $F_z$ над базисной гранью решетки гидроокиси магния более даленных слоев решетки практически равны нулю. Поэтому получен-

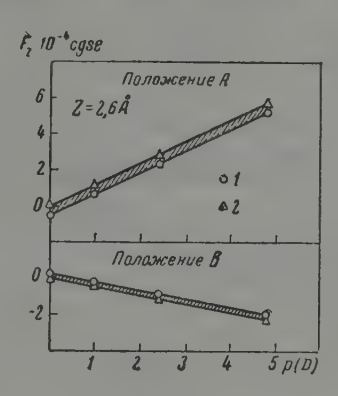



Рис. 2. Зависимость напряженности электрического поля $F_z$ над базисной гранью гидроокиси магния при $z = 2{,}6$ Å от дипольного момента $p$ гидроксильных групп для двух крайних состояний решетки гидроокиси магния: *1* — чисто ионного и *2* — чисто гомеополярного и для двух положений над гранью: для положения $A$ (вверху) и для положения $B$ (внизу)

е нами значения $F_z$ над одним базисным слоем практически равны ачениям $F_z$ над базисной гранью всей решетки гидроокиси магния.

На рис. 2 показана зависимость $F_z$ над базисной гранью гидроокиси гния от дипольного момента гидроксильных групп $p$ для двух крайних

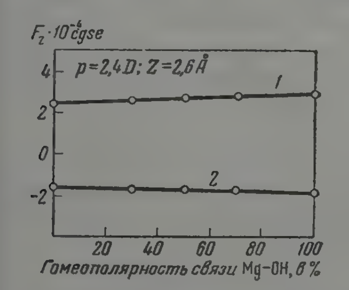



Рис. 3. Зависимость напряженности электрического поля $F_z$ над базисной гранью решетки гидроокиси магния от степени гомеополярности связи ионов магния с ионами гидроксила (в %): *1* — для положения $A$ и *2* — для положения $B$ над гранью при $z = 2{,}6$ Å и $p = 2{,}4$ $D$

стояний связи атомов магния с гидроксильными группами: чисто ион- го и чисто гомеополярного. Эта зависимость дана для положений $A$ и над базисной гранью решетки при $z = 2{,}6$ Å. При промежуточных зна- ниях степени гомеополярности связи атомов магния с гидроксильными уппами в решетке гидроокиси магния кривые зависимости $F_z$ от $p$ при нном значении $z$ ложатся в заштрихованной области. Как видно из рис. 2 для обоих положений над базисной гранью с ростом $p$ изменяются ли- йно: в сторону положительных значений для положения $A$ и в сторону рицательных значений для положения $B$, причем при определенном (не- льшом) значении $p$, зависящем от степени гомеополярности связи ионов гния с гидроксильными ионами, напряженность поля $F_z$ для обоих ложений меняет знак.

На рис. 3 показана зависимость $F_z$ над базисной гранью гидроокиси гния от степени гомеополярности связи атомов магния с гидроксильны- группами (для положений $A$ и $B$ над гранью) при $z = 2{,}6$ Å и $p = 2{,}4$ $D$. к видно из рис. 3 эта зависимость выражена слабо.

На рис. 4 показана зависимость $F_z$ над базисной гранью решетки дроокиси магния от $z$ при данном значении $p$ для тех же двух поло- ний над гранью: для положения $A$ (вверху) и для положения $B$

(внизу) для двух крайних состояний связи атомов магния с гидроксил ными группами: чисто ионного и чисто гомеополярного. При промежу точных состояниях связи атомов магния с гидроксильными группам при данном $p$ кривые зависимости $F_z$ от $z$ ложатся в заштрихованно полосе. Соответствующие значения $p$ для данной полосы зависимости

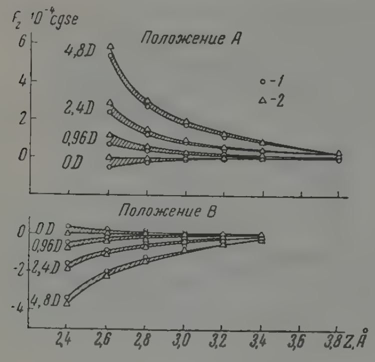



Рис. 4. Зависимость напряженности элект ческого поля $F_z$ над базисной гранью решет гидроокиси магния от $z$ при данном значен $p$ для двух положений над гранью: для полож ния $A$ (вверху) и для положения $B$ (вниз для двух крайних состояний связи атом магния с гидроксильными группами: 1 — чи то ионного и 2 — чисто гомеополярного. С ответствующие значения $p$ указаны слева кривых

от $z$ указаны на рисунке с левой стороны каждой полосы. Как вид из рис. 4, абсолютная величина $|F_z|$ для обоих положений над бази ной гранью гидроокиси магния с ростом $z$ быстро падает и прибл жается к нулю.

Как видно из рис. 2, 3 и 4 значения $F_z$ для положений $A$ и имеют противоположные знаки при тех же значениях $z$, $p$ и степе гомеополярности связи атомов магния с гидроксильными группам причем абсолютные значения $|F_z|$ для положения $A$ приблизитель в два раза больше значений $|F_z|$ для положения $B$.

Таблица 4

**Вклады отдельных базисных плоскостей в $F_z$ над первым базисным слоем решет гидроокиси магния: $z = 3{,}0$ Å, $p = 2{,}4$ $D$, связь между атомами магния и гидроксильными группами чисто ионная**

| Вклад | Расстояние от рассматриваемой точки до рассматриваемой плоскости, Å | Положение над слоем | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Положение $A$ | | Положение $B$ | |
| | | положение над рассматриваемой плоскостью | $F_z \cdot 10^{-6}$, абс. эл.-ст. ед. | положение над рассматриваемой плоскостью | $F_z \cdot 10^{-6}$, абс. эл. ст. ед. |
| Диполей первой плоскости гидроксилов | 3,485 | Над ионом | 0,011 | Над центром треугольника из ионов | —0,00 |
| Зарядов первой плоскости гидроксилов | 3,97 | То же | —3,605 | То же | —3,60 |
| Плоскости ионов магния | 5,01 | Над центром треугольника из ионов | 7,204 | Над ионом | 7,20 |
| Зарядов второй плоскости гидроксилов | 6,05 | То же | —3,602 | Над центром треугольника из ионов | —3,60 |
| Диполей второй плоскости гидроксилов | 6,534 | » | 0,000 | То же | 0,00 |
| Суммарный вклад | | | 0,008 | | —0,003 |

Для примера в табл. 4 приведены величины вкладов отрицательных арядов и диполей первой и второй плоскостей гидроксильных ионов положительных зарядов плоскости ионов магния первого базисного лоя решетки гидроокиси магния в величины $F_z$ над этим слоем (для оложений $A$ и $B$ над ним) при $z = 3{,}0$ Å и $p = 2{,}4D$ для случая чисто онной связи между ионами магния и гидроксильными ионами. ак видно из табл. 4, $F_z$ над базисным слоем, создаваемая диполями идроксильных ионов второй плоскости, приблизительно равна нулю, е. дипольный момент гидроксильных ионов этой плоскости практи- ески не играет роли при определении $F_z$ над слоем.

Таким образом, для расчета $F_z$ над базисной гранью гидроокиси маг- ия необходимо знать главным образом дипольный момент поверхностных идроксильных ионов. Если, например, принять, что дипольный момент оверхностных гидроксильных ионов порядка $1D$, что весьма вероятно виду асимметрической координации гидроксильных ионов в решетке гид- роокиси магния, и, следовательно, сильной их электростатической поля- изации, то получаем, что поле над гидроксильными ионами является оложительным и приблизительно в два раза сильнее, чем электрическое оле над центрами треугольников, образованными гидроксильными ио- ами, причем в этих последних положениях электрическое поле отрица- ельное. Таким образом электрическое поле над базисной гранью гидро- киси магния, по-видимому, является преимущественно положительным*.

О влиянии электростатического поля на нергию адсорбции. При равновесном расстоянии центров олекул углеводородов от базисной грани гидроокиси магния, $z = 3{,}0$— -3,2 Å и $p = 1D$, для положений и $A$ и $B$ $|F_z|$ является величиной порядка $0^3$ абс. эл.-ст. ед., в то время как над гранью (100) окиси магния при рав- овесном расстоянии центров молекул углеводородов от грани $z = 3{,}1$— -3,3 Å $|F_z|$ над ионами магния и над ионами кислорода является величи- ой порядка $10^4$ абс. эл.-ст. ед., т. е. электрическое поле над базисной ранью гидроокиси магния в центрах звеньев адсорбированных молекул глеводородов, по-видимому, на порядок слабее, чем электрическое поле тех же центрах над гранью (100) окиси магния. Так как энергия индук- ионного взаимодействия молекул углеводородов с электрическим полем ад гранью (100) окиси магния, как показал проведенный нами расчет 4], составляет только несколько процентов от энергии дисперсионного при- яжения, то энергия индукционного взаимодействия молекул углеводоро- ов с электрическим полем над базисной гранью гидроокиси магния со- тавляет, по-видимому, ничтожную долю от общей энергии притяжения. роме того, отношения энергий индукционного взаимодействия и энергий исперсионного взаимодействия молекул бензола и *н*-гексана близки. ледовательно, индукционное взаимодействие молекул бензола и *н*-гек- ана с электрическим полем над базисной гранью гидроокиси магния как и дисперсионное взаимодействие [1]), не может быть ответственным за аблюдаемое для гидроокиси магния сильное изменение отношения те- лот адсорбции паров бензола и *н*-гексана по сравнению с этим отноше- ием на графите.

Вместе с тем, в случае столь неоднородных и сильных электрических олей, какими являются поля над ионными решетками вблизи их поверхно- ти, необходимо принять во внимание электростатическое взаимодействие такими полями постоянных мультиполей молекул адсорбатов. В случае ростых молекул последнее взаимодействие может вносить значительный клад в общую энергию адсорбции [5, 6]. Энергия электростатического заимодействия постоянных мультиполей неполярной молекулы угле- одорода с электрическим полем, несколько раз изменяющим свой знак

* Надо, конечно, иметь в виду, что в слабое общее поле $F_z$ входят большие клады зарядов $OH^-$ и $Mg^{2+}$, имеющие противоположные знаки, что уменьшает очность суммарной $F_z$.

в пределах пространства, занятого молекулой, определяется разностью энергий этого взаимодействия с полем отдельных ее звеньев, испытывающих противоположно направленные силы. Так как электрическое поле над базисной гранью гидроокиси магния, по-видимому, является преимущественно положительным, в то время как электрическое поле над гранью (100) окиси магния является знакопеременным [4], то энергия электростатического взаимодействия постоянных мультиполей сложных молекул углеводородов с электрическим полем над базисной гранью гидроокиси магния, по-видимому, больше энергии этого взаимодействия с электрическим полем над гранью (100) окиси магния. Особенно ярко это должно проявиться в случае адсорбции молекул бензола из-за значительно более неоднородного (по сравнению с *н*-гексаном) распределения заряда в ней [7]. Это находится в согласии с соотношениями экспериментальных теплот адсорбции паров бензола и *н*-гексана на окиси и гидроокиси магния: стандартная теплота адсорбции бензола на гидроокиси магния приблизительно на 0,5 *ккал/моль* больше стандартной теплоты адсорбции *н*-гексана [2], в то время как на окиси магния стандартная теплота адсорбции бензола на 0,2 *ккал/моль* меньше стандартной теплоты адсорбции *н*-гексана [8], а на графите стандартная теплота адсорбции бензола еще меньше стандартной теплоты адсорбции *н*-гексана (на 2,1 *ккал/моль* [8—10]).

Таким образом, проведенное в этой и предыдущей [1] работах исследование адсорбционных сил на гидроокиси магния показывает, что основной причиной изменения отношения теплот адсорбции бензола и *н*-гексана на ней, по сравнению с этим отношением на графите, может быть более сильное электростатическое взаимодействие постоянных мультиполей молекулы бензола с электрическим полем над базисной гранью гидроокиси магния. Однако количественный расчет энергии этого взаимодействия, ввиду отсутствия необходимых констант и сильной неоднородности электрического поля над решеткой гидроокиси магния, является затруднительным.

## Выводы

1. Рассмотрена зависимость напряженности электрического поля над базисной гранью гидроокиси магния от величины дипольного момента гидроксильных ионов, от степени гомеополярности связи ионов магния с ионами гидроксила и от расстояния от грани для положений над гидроксильным ионом и над центром треугольника из гидроксильных ионов. Напряженность электрического поля над базисной гранью гидроокиси магния слабо зависит от степени гомеополярности связи ионов магния с ионами гидроксила и сильно зависит от величины дипольного момента гидроксильных ионов, причем главным образом от величины дипольного момента поверхностных гидроксильных ионов. С ростом этого дипольного момента напряженность поля для обоих положений изменяется приблизительно линейно. Напряженность поля над гидроксильными ионами имеет противоположный знак и приблизительно в два раза большую абсолютную величину, чем над центром треугольника из гидроксильных ионов. Электрическое поле быстро убывает с расстоянием.

2. Показано, что индукционное взаимодействие молекул бензола и *н*-гексана с базисной гранью гидроокиси магния не может быть ответственно за наблюдаемое на гидроокиси магния сильное изменение отношения теплот адсорбции бензола и *н*-гексана по сравнению с этим отношением на графите. Причиной этого изменения, по-видимому, является более сильное электростатическое взаимодействие постоянных мультиполей молекулы бензола с электрическим полем над базисной гранью гидроокиси магния.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
25. X. 1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Пошкус, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, **34**, 2640, 1960.
2. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Коллоидн. ж., **22**, 25, 1960.
3. J. K. Roberts, W. J. C. Orr, Trans. Faraday Soc., **34**, 1346, 1938.
4. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Ж. физ. химии, **32**, 2824, 1958.
5. L. E. Drain, Trans. Faraday Soc., **49**, 650, 1953.
6. T. Hayakawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 236, 1957.
7. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Докл. АН СССР, **120**, 834, 1958.
8. Н. Н. Авгуль, А. А. Искрикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1314, 1957.
9. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1304, 1956.
10. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Ж. физ. химии, **30**, 2106, 1956.

---

## ELECTROSTATIC FIELD OVER THE BASAL PLANE OF MAGNESIUM HYDROXIDE AND ITS INTERACTION WITH BENZENE AND *n*-HEXANE MOLECULES

***D. P. Poshkus*** **and** ***A. V. Kiselev*** *(Moscow)*

Summary

The dependence of the strength of the electrical field over the basal plane of magnesium hydroxide upon the dipole moment of the hydroxyl ions, upon the degree of polarity of the bond between magnesium and hydroxyl ions and upon the distance from the plane for the positions over the hydroxyl ions and over the center of the triangle of hydroxylions has been considered. The strength of the electrical field is only weakly dependent upon the degree of polarity of the bond between the magnesium and hydroxyl ions and is greatly dependent upon the value of the dipole moment of the surface hydroxyl ions. The strength of the field grows approximately linearly with increase in the dipole moment for the case of both positions. The strength of the field over the hydroxyl ions is of opposite sign and about twice the absolute value as that over the center of the triangle of hydroxyl ions. The field drops quickly with the distance. The induction interaction of the benzene and n-hexane molecules with the basal plane of magnesium hydroxide has been shown not to be responsible for the considerable difference in ratio of the heats of adsorption of benzene and n-hexane on magnesium hydroxide and on graphite. The cause of the difference is probably the stronger electrostatic interaction of the permanent multipoles of the benzene molecule with the electrical field over the basal plane of magnesium hydroxide.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# КИСЛОРОДНОЕ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕ НА КОБАЛЬТОВОМ АНОДЕ

*И. А. Гершкович и Я. И. Турьян*

Механизм кислородного перенапряжения на кобальтовом аноде выяс нен недостаточно.

Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова [1] получили следующую экспериментальную зависимость между кислородным пере напряжением $\eta$ на кобальтовом аноде, плотностью тока $i$ и концентрацией щелочи [OH′]:

$$\eta = A + 0{,}68\frac{RT}{F}\ln i - 0{,}7\frac{RT}{F}\ln[\mathrm{OH}'], \quad (1$$

объясненную авторами [1—2] на основании предположения о лимитирую щей стадии:

$$\mathrm{O}' - e \rightarrow \mathrm{O}. \quad (2$$

Эта лимитирующая стадия приводит к теоретическому уравнению [2]

$$\eta = \mathrm{const} + 0{,}67\frac{RT}{F}\ln i - 0{,}33\frac{RT}{F}\ln[\mathrm{OH}'], \quad (3$$

которое, вопреки мнению авторов [2], значительно отличается по влия нию [OH′] от экспериментального уравнения (1). Кроме того, выбор ли митирующей стадии (2), как это было показано одним из нас [3], вряд ли может быть согласован с величиной стандартного потенциала O′/OH′ Следует также отметить, что авторы [1], по-видимому, в результате недо статочной окисленности поверхности Co-анода или по причине загрязне ний в электролите, наблюдали депассивацию анода в концентрированном растворе KOH даже при плотности тока $10^{-2}$ А/$см^2$ (80° С).

В предыдущей работе [4]), нами было подробно изучено влияние плот ности тока (при $i$, бо́льших, чем в работе [1], и температуры на кислород ное перенапряжение на хорошо окисленном кобальтовом аноде в 7,5 M KOH и было показано наличие следующей экспериментальной зависимо сти:

$$\eta = \mathrm{const} + \frac{RT}{F}\ln i, \quad (4$$

объясненной предположением о лимитирующей роли стадии:

$$\mathrm{Co(OH)_3} + \mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{CoO_2} + 2\mathrm{H_2O}. \quad (5$$

Согласно этой схеме, кислородное перенапряжение на Co-аноде не должно зависеть от концентрации щелочи, что не согласуется с экспери ментальными данными [1].

Представляло интерес продолжить предыдущее исследование, подроб но изучив влияние плотности тока, температуры и концентрации щелочи в области малых значений $i$, аналогичных тем, которые использовались в работе [1]. В то же время, в отличие от работы [1], мы поставили перед собой задачу, как и в аналогичных исследованиях Ni-анода [5, 6], ра ботать с предельно окисленной поверхностью анода, что достигалось про

олжительной поляризацией анода большой плотностью тока (~1 $A/см^2$). озможно полное окисление поверхности анода позволяет достигать знаительно большей воспроизводимости состояния поверхности анода при зменении различных параметров, что, как известно, очень важно при зучении механизма кислородного перенапряжения.

## Экспериментальная часть

Как и в предыдущей работе [4], перенапряжение изучалось на гальваническом коальте и в ряде опытов — на прокатанном кобальте. Интервал плотностей тока: $4 \cdot 10^{-5}$ — $1,4 \cdot 10^{-2}$ $A/см^2$. Исследование проводилось при 0, 12, 25, 40, 55 и 70° и в 2; 0,5; 1,0; 2,6; 4,9 и 7,5 *M* растворах КОН. Раствор электролита, приготовленный КОН марки «х. ч.», предварительно в течение нескольких суток электрохимически ищался.

Электродом сравнения во всех опытах служил ртутноокисный электрод в 7,5 *M* КОН, аходящийся всегда при комнатной температуре. Как известно, для расчета ислородного перенапряжения проще сразу измерять потенциалы относительно водоодного электрода в том же растворе. Однако такую методику при работе с кобальвым анодом мы не рекомендуем, так как возможное проникновение к водородному ектроду следов $Co^{3+}$ сильно искажает его потенциал.

Для расчета кислородного перенапряжения, как и в предыдущей работе [4], ы провели отдельные измерения потенциала нашего ртутно-окисного электрода сравния относительно водородного в растворах КОН различной концентрации при разчной температуре. Затем были рассчитаны значения потенциала обратимого кислородго электрода относительно ртутно-окисного (табл. 1), после чего вычислялось кислодное перенапряжение. Другие подробности экспериментальной части работы описаны [4].

Таблица 1

**отенциал обратимого кислородного электрода при различных концентрациях КОН различных температурах относительно ртутно-окисного электрода в 7,5 *M* КОН и комнатной температуре**

| КОН моль/л | 0° | 12° | 25° | 40° | 55° | 70° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | +0,404 | +0,400 | +0,396 | +0,392 | +0,387 | +0,384 |
| 0,5 | 0,396 | 0,384 | 0,378 | 0,371 | 0,365 | 0,361 |
| 1,0 | 0,389 | 0,374 | 0,364 | 0,356 | 0,351 | 0,346 |
| 2,6 | 0,349 | 0,341 | 0,335 | 0,328 | 0,322 | 0,315 |
| 4,9 | 0,327 | 0,321 | 0,314 | 0,305 | 0,298 | 0,292 |
| 7,5 | 0,312 | 0,305 | 0,297 | 0,289 | 0,280 | 0,273 |

Отдельные результаты по изучению зависимости кислородного перепряжения от плотности тока, температуры и концентрации щелочи для ного из трех исследованных анодов представлены на рис. 1—8.

На всех трех электродах с различной поверхностью были получены рошо воспроизводимые результаты.

## Обсуждение результатов

Из рис. 1, 2 и 3 видно, что с увеличением плотности тока при низкой нцентрации щелочи и низкой температуре наблюдается нарушение лийной зависимости $\eta - \lg i$ за счет резкого увеличения $\eta$. Аналогичное ление наблюдается и на графиках $\eta$ — lg [OH′] (рис. 4, 5 и 6): аномальй рост перенапряжения заметен тем сильнее, чем выше плотность тока ниже темпертура и концентрация щелочи. В совокупности эти наблюния дают основания предполагать о влиянии на $\eta$ омического падения пряжения. Расчет показывает, что это вызвано не падением напряжения жду кончиком электрического ключа и видимой поверхностью элект-

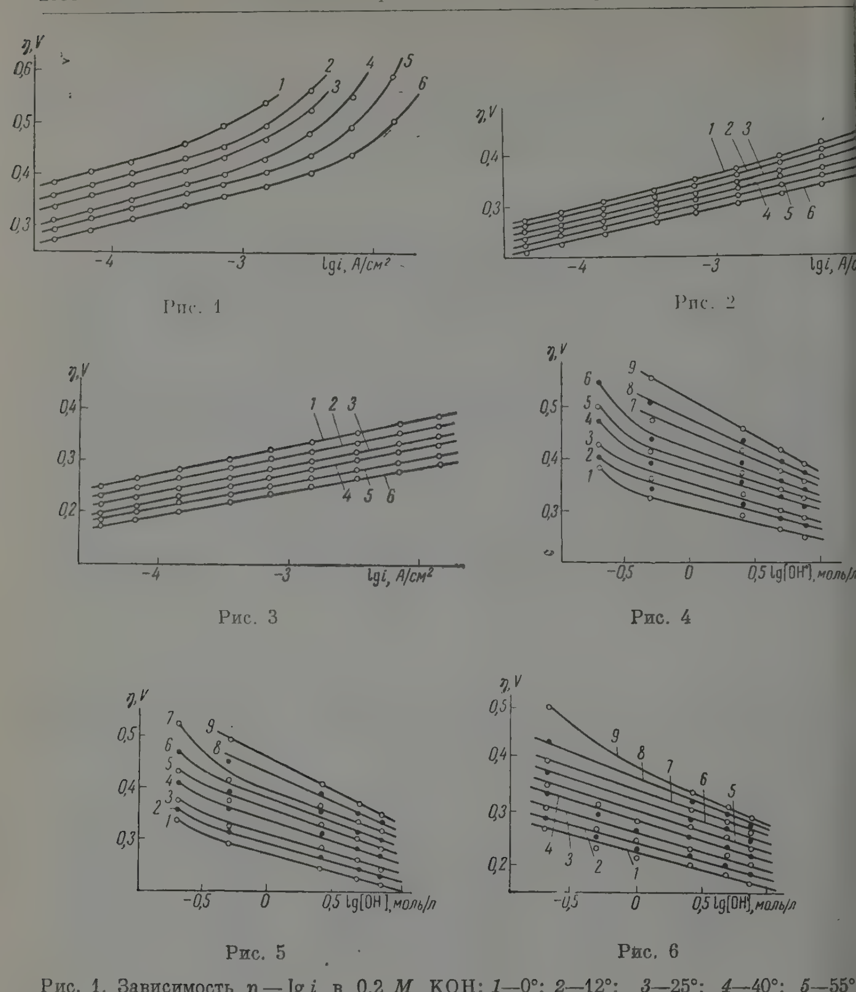



Рис. 1. Зависимость $\eta - \lg i$ в 0,2 *М* КОН: *1*—0°; *2*—12°; *3*—25°; *4*—40°; *5*—55°; *6*—70°

Рис. 2. Зависимость $\eta - \lg i$ в 1,0 *М* КОН: *1*—0°; *2*—12°; *3*—25°; *4*—40°; *5*—55°; *6*—70°

Рис. 3. Зависимость $\eta - \lg i$ в 7,5 *М* КОН: *1*—0°; *2*—12°; *3*—25°; *4*—40° *5*—55°; *6* — 70°

Рис. 4. Зависимость $\eta - \lg [OH']$ при 0°: *1*—$3{,}4 \cdot 10^{-5}$ А/*см*²; *2*—$6{,}9 \cdot 10^{-5}$ А/*см*²; *3*—$1{,}4 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; *4*—$3{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; *5*—$7{,}3 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; *6*—$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²; *7*—$3{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²; *8* — $6{,}9 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²; *9* — $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ А/*см*²

Рис. 5. Зависимость $\eta - \lg [OH']$ при 25°: *1* —$3{,}4 \cdot 10^{-5}$ А/*см*²; *2* — $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ А/*см*²; *3*—$1{,}4 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; *4*—$3{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; *5*—$7{,}3 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; *6*—$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²; *7*—$3{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²; *8* — $6{,}9 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²; *9* — $1.4 \cdot 10^{-2}$ А/*см*²

Рис. 6. Зависимость $\eta - \lg [OH']$ при 70°: *1* — $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ А/*см*²; *2* — $6{,}9 \cdot 10^{-5}$ А/*см*²; *3*—$1{,}4 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; *4*—$3{,}6 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; *5*—$7{,}3 \cdot 10^{-4}$ А/*см*²; *6*—$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²; *7* —$3{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²; *8* — $6{,}9 \cdot 10^{-3}$ А/*см*²; *9* — $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ А/*см*²

а, которое для исследованных сравнительно низких плотностей тока тавляет очень малую величину. Более вероятно, что при поляризации альтового анода низкими плотностями тока, несмотря на предваритель- поляризацию большой плотностью тока (~1 А/$см^2$), на электроде об- уется поверхностная пленка гидроокиси с большим омическим сопро- тением. В виду пористости пленки сопротивление ее зависит от кон- трации щелочи. Интересно отметить, что это явление не наблюдалось нами жде при работе только с большими плотностями тока в концентрирован- растворе щелочи (7,5 *М*) и при применении вращающегося анода [4].

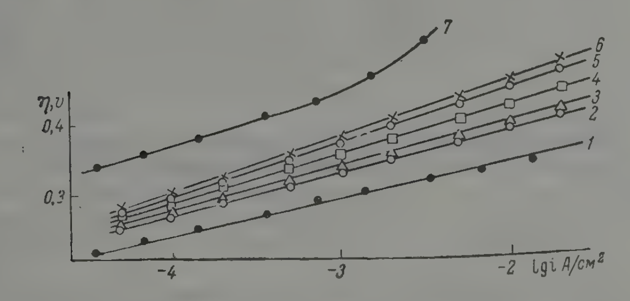



Рис. 7. Зависимость η — lg *i* при 25°: *1*— гальв. Со,7,5 *М* КОН; *2*— прокат. Со, 7,5 *М* КОН, угловой коэффициент *b*= =0,060; *3*— прокат. Со, 5,0 *М* КОН, *b*=0,065; *4*— прокат. Со, 2,5 *М* КОН, *b*=0,070; *5* — прокат. Со, 0,2 *М* КОН, *b* = 0,080; *6* — прокат. Со, 0,1 *М* КОН, *b*=0,085; *7* — гальв. Со, 0,2 *М* КОН, *b*=0,070

видимому, в последнем случае имела место значительно лучшая пас- ация анода и, возможно, лучшее удаление газа из пор электрода. В то время можно константировать, что, в отличие от данных [1], при всех ченных концентрациях щелочи мы не наблюдали (рис. 1, 2 и 3) резкого да перенапряжения, указывающего на заметную депассивацию анода. Сопротивление пористой пленки на гальваническом Со-аноде больше, на прокатанном, чем и можно объяснить отсутствие аномального ро- η на прокатанном Со-аноде даже при низкой концентрации КОН оть до $i = 1 \cdot 10^{-2}$ А/$см^2$ (рис. 7). Интересно отметить, что большая по- тость поверхности гальванического Со-анода, хотя и приводит к боль- у переходному сопротивлению, но в то же время обусловливает и ьшую истинную поверхность, чем у прокатанного Со-анода. Отсюда концентрированных растворах КОН η на гальваническом Со-аноде ьше η на прокатанном Со-аноде, а в разбавленных растворах, наобо- (рис. 7).

Угловые коэффициенты прямых η — lg *i* и η — lg [OH′] представлены в л. 2 и 3 и на рис. 7, 8. На величинах этих угловых коэффициентов в ка- -то мере сказалось омическое падение напряжения, чем и можно объ- ить рост угловых коэффициентов η — lg *i* и η — lg [OH′] с пони- ием концентрации щелочи и температуры (η — lg *i*) и ростом тности тока и понижением температуры (η — lg [OH′]). Особенно за- но возрастает угловой коэффициент η — lg [OH′] при переходе от про- анного Со-анода к гальваническому (рис. 8, табл. 3).

Рассмотрим более подробно величины найденных угловых коэф- иентов η — lg *i* и η — lg [OH′]. Из табл. 2 видно, что для х концентраций щелочи наблюдалось уменьшение углового коэф- иента прямой η — lg *i* с ростом температуры. При бо́льших тностях тока [4] для первого температурного цикла мы также

Таблица 2

**Угловой коэффициент прямой $\eta - \lg i$ при различных концентрациях KOH и различной температуре. Co-гальв.**

| c KOH *моль/л* | 0° | 12° | 25° | 40° | 55° | 70° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 0,080 | 0,070 | 0,075 | 0,070 | 0,070 | 0,065 |
| 0,5 | 0,062 | 0,060 | 0,060 | 0,060 | 0,060 | 0,062 |
| 1,0 | 0,057 | 0,060 | 0,057 | 0,055 | 0,055 | 0,055 |
| 2,6 | 0,060 | 0,062 | 0,065 | 0,065 | 0,060 | 0,055 |
| 4,9 | 0,055 | 0,057 | 0,055 | 0,052 | 0,052 | 0,050 |
| 7,5 | 0,055 | 0,052 | 0,055 | 0,050 | 0,050 | 0,050 |

Таблица 3

**Угловой коэффициент прямой $\eta - \lg [OH']$ при различных плотностях тока и различной температуре. Co-гальв.**

| *i*, А/*см*² | 0° | 12° | 25° | 40° | 55° | 70° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $3,4 \cdot 10^{-5}$ | 0,057 | 0,062 | 0,067 | 0,065 | 0,070 | 0,065 |
| $6,9 \cdot 10^{-5}$ | 0,065 | 0,065 | 0,070 | 0,065 | 0,075 | 0,067 |
| $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,075 | 0,070 | 0,075 | 0,070 | 0,077 | 0,065 |
| $3,6 \cdot 10^{-4}$ | 0,075 | 0,070 | 0,080 | 0,075 | 0,085 | 0,075 |
| $7,3 \cdot 10^{-4}$ | 0,080 | 0,080 | 0,085 | 0,080 | 0,085 | 0,080 |
| $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,090 | 0,087 | 0,090 | 0,080 | 0,090 | 0,080 |
| $3,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,105 | 0,100 | 0,095 | 0,090 | 0,100 | 0,085 |
| $6,9 \cdot 10^{-3}$ | 0,115 | 0,115 | 0,110 | 0,100 | 0,105 | 0,095 |
| $1,4 \cdot 10^{-2}$ | 0,140 | 0,140 | 0,120 | 0,110 | 0,125 | 0,105 |

наблюдали подобное изменение углового коэффициента. Дальнейш температурные циклы показали хорошо воспроизводимый рост углово

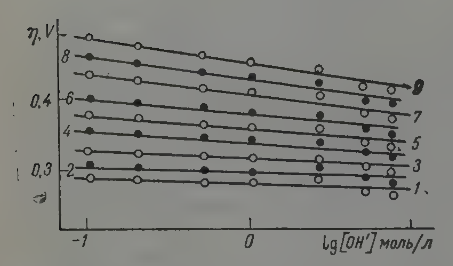



Рис. 8. Зависимость $\eta - \lg [OH']$ при 2 на прокат. Co: 1 — $i = 5 \cdot 10^{-5}$ А/с угловой коэф. $b = -0{,}010$; 2 — $i = 1 \cdot 10$ А/*см*², $b = -0{,}010$; 3 — $i = 2 \cdot 10^{-4}$ А/с $b = -0{,}010$; 4 — $i = 5 \cdot 10^{-4}$ А/*см*², b $= -0{,}017$; 5 — $i = 1 \cdot 10^{-3}$, А/*см*², $b = -0{,}0$ 6 — $i = 2 \cdot 10^{-3}$ А/*см*², $b = -0{,}025$; 7 — $= 5 \cdot 10^{-3}$ А/*см*², $b = -0{,}027$; 8 — $i = 1 \cdot 10$ А/*см*², $b = -0{,}035$; 9 — $i = 2 \cdot 10^{-2}$ А/ $b = -0{,}035$

коэффициента с ростом температуры в соответствии с уравнением ( При низких плотностях тока, исследованных в настоящей рабо даже многократные температурные циклы показали уменьшение у лового коэффициента с ростом температуры. Аналогичная карти наблюдалась Хиклингом и Хиллом [7], изучившими η только при дв температурах 20 и 70°. Как уже указывалось, уменьшение углово коэффициента $\eta - \lg i$ с ростом температуры можно объяснить влияни омического сопротивления. Однако здесь, как и в первом температурн цикле [4], может иметь значение влияние и другого фактора: изменен состояния поверхности анода с изменением температуры. С последни по-видимому, связано получение при высоких температурах и в концентр

ованных растворах щелочи угловых коэффициентов, несколько меньших 3 $RT/F$ — величины, достаточно четко установленной в предыдущей боте [4].

Угловой коэффициент $\eta$ — lg [OH′] при низких плотностях тока на рокатанном Co-аноде, когда влияние омического падения напряжения значительно, близок к нулю (рис. 8). Такие же результаты были получны для прокатанного Co-анода в ιOH и LiOH, о чем будет подробно общено в следующей работе.

Заметное же влияние [OH′] на $\eta$ на льваническом Co-аноде, аналогичное му, что наблюдалось в [1], можно ъяснить влиянием омического падения напряжения в порах пленки гидокиси.

Таким образом, весь эксперименльный материал, учитывая также боту [4], подтверждает предложенй ранее [4] механизм кислородно перенапряжения [уравнения (4), )].

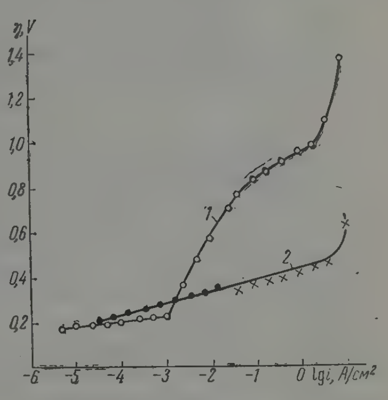



Рис. 9. Поляризационные кривые $\eta$ — lg $i$: *1* — на Ni- и *2* — на Co-анодах при 25° в 7,5 *M* KOH

В заключение сравним поляризацинные кривые выделения кислорода никелевом и кобальтовом анодах ис. 9). Первая кривая взята из боты [3], а вторая построена на нований данных настоящего исслевания и данных из нашей предыдущей работы [4]. Эти результаты, хватывающие очень широкий интервал плотностей тока, убедительно оказывают значительное различие в механизме кислородного перенапряжения на никелевом и кобальтовом анодах. Если для Ni-анода характрно наличие нескольких участков поляризационной кривой, которым ответствует различный механизм кислородного перенапряжения [3], для Co-анода в широком интервале плотностей тока наблюдается неизенность механизма кислородного перенапряжения. Весьма интересным вляется сопоставление величины кислородного перенапряжения на этих ектродах. В литературе распространено мнение, что кислородное перенапряжение на кобальтовом аноде ниже, чем на никелевом аноде. Из рис. 9 идно, что это справедливо только для больших плотностей тока. При алых плотностях тока величины кислородного перенапряжения на Ni- Co-анодах имеют близкие значения.

## Выводы

1. Исследовано кислородное перенапряжение на гальваническом и проатанном кобальтовых анодах в интервале плотностей тока: $3{,}4 \cdot 10^{-5}$—$1{,}4 \cdot 10^{-2}$ А/*см*², при 0,12, 25, 40, 55 и 70°, в [OH′]: 0,2; 0,5; 1,0; 2,6; 4,9 и 5 *M* растворах KOH. В отличие от исследования [1], работа проводилась а хорошо окисленном электроде, что позволило исключить заметную епассивацию анода при низких плотностях тока.

2. Обнаружено влияние на перенапряжение омического падения наряжения в поверхностной пленке гидроокиси, большее у гальванического , чем у прокатанного. При работе только с большими плотностями тока концентрированном растворе KOH и с применением вращающегося нода [4] подобное явление не наблюдалось.

3. Экспериментальный материал может быть описан уравнением (4), огласно которому $\eta$ не зависит от [OH′], что не согласуется с выводами [1].

4. Подтвержден ранее предложенный [4] механизм кислородного пе-

ренапряжения, основанный на замедленности стадии образования высш
го окисла (5).

5. На основании настоящего и предыдущего [4] исследований показ но, что в отличие от никелевого анода, механизм кислородного перен пряжения на кобальтовом аноде остается неизменным в чрезвычайн широком интервале плотностей тока от $10^{-5}$ до 10 А/*см*$^2$.

Лисичанский филиал Института
азотной промышленности
и продуктов органического синтеза.
Кишиневский государственный университет

Поступила
10. XI. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова, ГИАП, 1, 222, 1953.
2. А. И. Красильщиков, Л. М. Волчкова, Тр. ГИАП, 5, 343, 1956.
3. Я. И. Турьян, Ж. физ.-химии, 33, 948, 1959.
4. Я. И. Турьян, И. А. Гершкович, Ж. прикл. химии, 28, 600, 1956.
5. В. Н. Фисейский, Я. И. Турьян, Ж. физ. химии, 24, 567, 1950.
6. Я. И. Турьян, И. С. Гольденштейн, Ж. прикл. химии, 28, 379, 19
7. A. Hickling a. S. Hill, Trans. Faraday Soc., 331, 550, 1950.

---

## OXYGEN OVERVOLTAGE ON A COBALT ANODE

*I. A. Gershkovich* and *Ya. I. Turyan* (*Severodonetsk*)

Summary

Oxygen overvoltage on galvanic and rolled cobalt anodes has been investigated o the range of current densities $3.4.10^{-5}$—$1.4.10^{-2}$ $A$/cm$^2$ at 0.12, 25, 40, 55 and 70° C 0.2, 0.5, 1.0, 2.6, 4.9 and 7.5 M KOH solutions. In contrast to (l) the investigation w carried out on a well oxidized electrode, obviating any notable depassivation of t anode at low current densities. The ohmic potential drop in the surface hydroxide fi has been found to affect the overvoltage, more in the case of galvanic than in the case rolled Co. No such phenomenon had been observed when working only with large curre densities and concentrated KOH solutions, using a rotating anode (4). The experimen data may be described by Eq. (4), according to which $\eta$ is independent of $OH^-$, a fa that is in disagreement with (l). The earlier proposed (4) mechanism of oxygen overvolta based on the slow stage of the higher oxide formation (5) has been confirmed. Based the present and previous (4) studies it has been shown that in contrast to the nickel anc the mechanism of oxygen overvoltage on a cobalt anode remains the same over extraordinarily wide range of current densities from $10^{-5}$ to $10^{-2}$ $A$/cm$^2$.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 12

# ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ В НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ

## XII. СИСТЕМЫ, ОБРАЗОВАННЫЕ ИЗ АЛЛИЛОВОГО ГОРЧИЧНОГО МАСЛА И ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

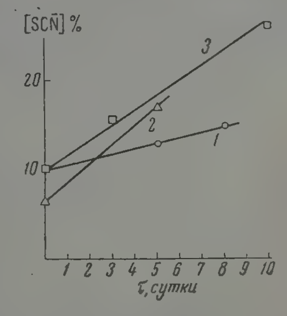
*С. П. Мискиджьян*

В предыдущих наших работах мы показали, что при взаимодействии ллилового горчичного масла с первичными, вторичными и третичными клическими аминами наряду с замещенными тиомочевины [1] образуют- роданистоводородные и роданистые аллиламины, которые, являясь ектролитами, обусловливают значительную электропроводность рас- оров в этих неводных системах [2].

Интересно было выяснить, образует ли аллиловое горчичное масло с ифатическими аминами также роданистоводородные аллиламины, и ладают ли такие смеси проводимостью. Для этой цели мы решили изу- ть взаимодействие аллилового горчичного масла с такими первичными инами как метиламин, этиламин, изопропиламин, а также с аммиаком.

Аллиловое горчичное масло синтезировали по способу, описанному в наших преж- х работах [2]; метиламин, этиламин получали из солянокислых соединений этих инов путем добавления к ним концентрированной щелочи. Получающийся при этом зообразный амин пропускался через змеевик из стеклянной трубки диаметром 8 *мм*, иною 80 *см*, опущенный в охлаждающую смесь из льда и соли с температурой —8° я охлаждения газообразного амина и удаления паров воды. Для окончательной сушки зообразный амин пропускался еще через хлоркальциевую трубку, после которой проходил через высокий столб аллилового горчичного масла.

При пропускании метиламина через аллиловое горчичное масло (до сыщения) наблюдалось заметное разогревание смеси и потемнение ее. олученная таким образом смесь при стоянии твердевает, дает положительную реакцию $SCN^-$, обладает значительной электропро- дностью $\chi_{60} > 10^{-3} \Omega^{-1}$ *см*$^{-1}$.




Если подвергнуть эту смесь нагреванию, то, к в ранее нами изученных системах [2], кон- нтрация $SCN^-$ заметно возрастает. На рисун- (*1*) приведена кривая зависимости концен- ации $SCN^-$ (в процентах соединения, анио- м которого является $SCN^-$) от времени на- евания смеси при температуре $100 \pm 1°$.

Из этих данных видно, что при нагревании течение 8 суток концентрация этого электро- итного соединения достигает 15%.

Наличие столь высокой концентрации ионов $SCN^-$ и высокой электро- оводности смеси свидетельствуют о том, что здесь, как и в ранее нами зученных системах [2], протекают параллельные реакции, приводящие образованию как замещенной тиомочевины, так и роданистоводородно-

го аллиламина:

$$C_3H_5NCS + CH_3NH \begin{cases} \rightarrow \; C{=}S \begin{matrix} \diagup NH - CH_3 \\ \diagdown NH - CH_2 - CH = CH_2 \end{matrix} \\ \rightarrow \; [CH_3 - \overset{+}{N}H_2 - CH_2 - CH = CH_2]\,[SCN^-] \end{cases}$$

Пользуясь тем, что роданистоводородный аллилметиламин растворяет-
ся в горячей воде лучше, чем аллилметилтиомочевина, мы путем экстраги-
рования водой с последующей отгонкой ее под вакуумом (~20 *мм*) полу-
чили вязкую, бурого цвета жидкость, с содержанием 65% роданистоводород-
ного аллиламина (по данным колориметрического измерения [2]).

Такую смесь мы подвергли исследованию в предложенном нами при-
боре для переноса вещества [2]. Условия опыта такие же, какие указан
в наших работах (2). При этом в анолите по мере прохождения тока во-
растает концентрация $SCN^-$, в католите — $[CH_3 - NH_2 - CH_2 - CH = C_2]^+$.

Полученные результаты анализа католита и анолита, а также явления
наблюдающиеся при электролизе [2], позволяют заключить, что при про-
хождении электрического тока у электродов протекают следующие элект-
рохимические процессы:

у анода

$$4SCN^- + 4H_2O = 4HSCN + 4OH^-,$$

$$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2\uparrow + 4e^-.$$

При этом некоторое количество роданистоводородной кислоты оки-
ляется выделяющимся кислородом до $SO_4^{2-}$, что легко обнаружить при п-
мощи $BaCl_2$:

у катода

$$2\,[CH_3 - NH_2 - CH_2 - CH = C_2]^+ + 2H_2O + 2e^- \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\,[CH_3 - \overset{+}{N}H_2 - CH_2 - CH = C_2]\,[OH^-] + H_2\uparrow.$$

Католит интенсивно окрашивается при добавлении фенолфталеина.

Аналогичным образом нами были изучены взаимодействие аллил-
вого горчичного масла с этиламином и изопропиламином, а также с а-
миаком. При смешивании компонентов также наблюдалось разогревани
смесей. Все они хорошо проводят ток и давали положительные реакци
на ион $SCN^-$.

На рисунке приведена кривая зависимости концентрации от времен
нагревания смесей этиламин — аллиловое горчичное масло (*2*) и а-
миак — аллиловое горчичное масло (*3*). Дальнейшее исследование п-
казало, что при взаимодействии указанных веществ с аллиловым горчи-
ным маслом протекают следующие параллельные реакции:

$$C_3H_5NCS + C_2H_5NH_2 \begin{cases} \rightarrow \; C{=}S \begin{matrix} \diagup NH - C_2H_5 \\ \diagdown NH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2 \end{matrix} \\ \rightarrow \; [C_2H_5 - \overset{+}{N}H_2 - CH_2 - CH = CH_2]\,[SCN^-] \end{cases}$$

$$C_3H_5NCS + C_3H_7NH_2 \begin{cases} \rightarrow \; C{=}S \begin{matrix} \diagup NH - C_3H_7 \\ \diagdown NH - CH_2 - CH = CH_2 \end{matrix} \\ \rightarrow \; [C_3H_7\overset{+}{N}H_2 - CH_2 - CH = CH_2]\,[SCN^-] \end{cases}$$

$$C_3H_5NCS + NH_3 \rightarrow \begin{cases} NH{-}C(=S){-}NH - CH_2 - CH = CH_2 \\ [\overset{+}{N}H_3 - CH_2 - CH = CH_2] [SCN^-] \end{cases}$$

Получающиеся при этих реакциях электролитные соединения также ли подвергнуты электролизу. При этом было установлено, что у анода у катода протекают такие же электрохимические процессы, какие при- ены выше в случае электролиза роданистоводородного аллилметил- ина.

## Выводы

1. Исследовано взаимодействие аллилового горчичного масла с али- тическими аминами (метиламином, этиламином, изопропиламином) и миаком.

2. Установлено, что при этом одновременно образуются как замещен- е тиомочевины, так и роданистоводородные аллиламины. Последние ляются электролитами.

3. При нагревании смесей часть замещенной тиомочевины превра- ется в роданистоводородный аллиламин.

Львовский медицинский институт

Поступила
11. II. 1959

## ЛИТЕРАТУРА

N. Zinin, Bull. phys. methém. de l'Acad. des sciences, de St. Petersbourg, **10**, 346, 1852; A. W. Hofmann, Ber., I, 27, 1868; Н. С. Курнаков, Собрание избранных работ, т. I, стр. 214, Изд-во АН СССР.

С. П. Мискиджьян, Ж. общ. химии, 26, 1046, 1956; **27**, 1755, 1957; **28**, 276, 1958; Ж. физ. химии **31**, 1614, 1957.

---

## ELECTROLYTIC DISSOCIATION IN NON-AQUEOUS SYSTEMS. XII.

*S. P. Miskidzhyan (L'vov)*

### Summary

The interaction of allylic mustard oil with aliphatic amines (methylamine, ethyl- mine, isopropylamine) and ammonia has been investigated. It has been found that both bstituted thioureas and allylamine thiocyanates are simultaneously formed. The lat- r are electrolytes. On heating the mixture part of the substituted thiourea is converted allylamine thiocyanate.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ОБМЕНА НЕКОТОРЫХ КАТИОНОВ НА АКТИВИРОВАННОМ ПЛАТИНИРОВАННОМ УГЛЕ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА

*Б. П. Никольский, В. И. Парамонова и А. Н. Мосевич*

Как известно из работ А. Н. Фрумкина и его школы [1—10] беззоль ный активированный платинированный уголь в атмосфере водорода ил кислорода способен приобретать заряд и вследствие этого поглощать раствора ионы. По А. Н. Фрумкину в этих условиях на поверхности угл в водных растворах образуется двойной электрический слой, внешню обкладку которого составляют катионы (в водородной атмосфере) или ан оны (в кислородной или в воздушной атмосфере). Катионы (или анион внешней обкладки двойного слоя при изменении состава раствора должн обмениваться с другими катионами (или анионами) раствора. Этот проце представляет собой обменную адсорбцию. Поэтому платинированны уголь можно рассматривать как ионит, в котором обмен ионов происходи на высокоразвитой поверхности твердого тела. Если это так, то теор ионного обмена, развитая одним из нас [11—15], должна быть применим к обмену ионов на платинированном угле. Следовательно, обмен дву ионов между углем и раствором должен подчиняться уравнению изоте мы обмена:

$$\frac{g_L^{1/z_L}}{g_M^{1/z_M}} = K_{L/M} \frac{\gamma_L^{1/z_L}}{\gamma_M^{1/z_M}} \frac{c^{1/z_L}}{c^{1/z_M}}, \quad (1)$$

где $g_L$ и $g_M$ — равновесные количества ионов L и M в миллиэквивале тах, поглощенных 1 г адсорбента; $c_L$, $c_M$, $\gamma_L$ и $\gamma_M$ — равновесные ко центрации и коэффициенты активности ионов L и M в растворе; $z_L$ $z_M$ — валентности ионов L и M; $K_{L/M}$ — константа обмена ионов L и

В литературе нет работ, посвященных изучению, с этой точки зр ния, обмена ионов на платинированном угле. В настоящей работе м ставили своей целью проверку приложимости уравнения (1) и определ ние констант обмена некоторых пар катионов на угле из нейтральны растворов их солей. По условиям наших опытов мы находили «каж щуюся» («концентрационную») константу $K'_{L/M}$, определяемую из ура нения:

$$K'_{L/M} = K_{L/M} \frac{\gamma_L^{1/z_L}}{\gamma_M^{1/z_M}}.$$

Кажущаяся константа обмена $K'_{L/M}$ должна оставаться в перв приближении постоянной при сохранении постоянства ионной си раствора.

## Экспериментальная часть

Принятая нами методика определения константы обмена применялась ранее [16, для определения кажущейся константы обмена ионов на различных ионитах. нцип ее заключался в том, что навеска поглотителя приводилась в адсорбционное новесие с раствором смеси катионов определенной концентрации. Это достигалось ледовательной многократной сменой исходного раствора над поглотителем (проание адсорбента исходным раствором).

Основной трудностью применения этой методики к нашим условиям являлась неодимость проводить смену раствора при сохранении водородной атмосферы*.

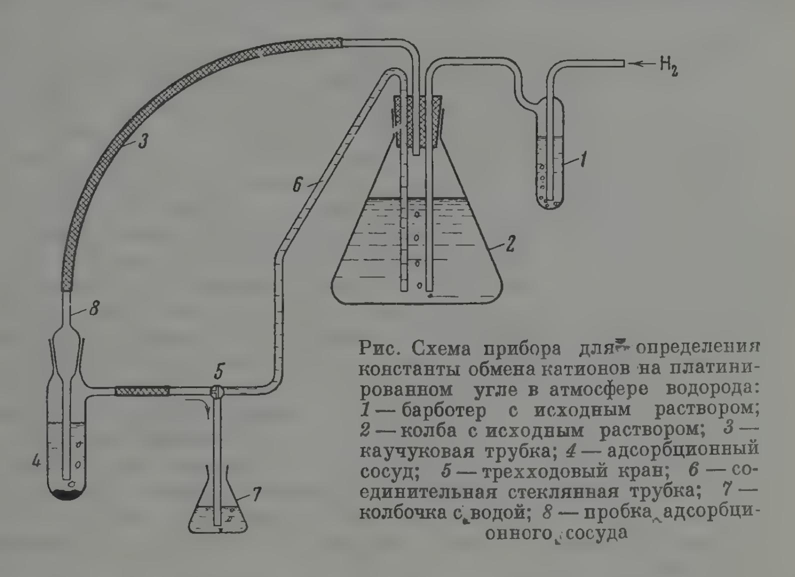



Рис. Схема прибора для определения константы обмена катионов на платинированном угле в атмосфере водорода: *1* — барботер с исходным раствором; *2* — колба с исходным раствором; *3* — каучуковая трубка; *4* — адсорбционный сосуд; *5* — трехходовый кран; *6* — соединительная стеклянная трубка; *7* — колбочка с водой; *8* — пробка адсорбционного сосуда

В своей работе мы применяли беззольный уголь, полученный по способу, описанму в ряде работ [1, 3, 18, 19], а именно, прокаливанием фенолформальдегидной смолы оследующим активированием полученного угля в токе $CO_2$ при 1000° C (до обгара —49%) и платинированием (0,25% платины от веса угля). Зольность применявшегов нашей работе угля составляла 0,05% от веса угля.

Опыты по определению константы обмена проводились в приборе, схема которого бражена на рисунке. Опыт проводился следующим образом. Исходный раствор, евой состав которого был известен, наливался в барботер *1*, колбу *2* и адсорбционй сосуд *4*. Водород, получавшийся электролитически, пропускался через колбу *2* насыщения раствора. Для того чтобы избежать испарения воды в колбе *2* в процессе охождения через нее газа, водород предварительно пропускался через барботер *1*. колбы *2* водород по трубке *3* переходил в адсорбционный сосуд, где помещалась веска угля и тот же раствор. Сосуд *4* имел пришлифованную пробку *8* с опускающимдо дна носиком и боковой отвод. По боковому отводу в направлении, указанном стрелй, водород выводился в атмосферу через колбочку *7* с водой. Через 2—3 часа пропусния водорода раствор из адсорбционного сосуда *4* через боковой отвод сливался с ия в чистую колбочку. Как показали предварительные опыты, этого времени было статочно для наступления адсорбционного равновесия. После этого соответствующим воротом трехходового крана 5 по трубке *6*, служащей сифоном, в адсорбционный суд вводилась новая порция исходного раствора**.

Опыт показал, что необходимо сменить раствор над углем 7—8 раз для го, чтобы слитый с угля раствор был идентичен с исходным. Механиски задержанный раствор, оставшийся в сосуде после сливания послед-

---

* Десорбция ионов осуществлялась в результате простой смены водородной атсферы на воздушную. Происходящая перезарядка поверхности приводит к полному целению электролитически адсорбированных ионов в раствор.

** При переливании раствора сосуд *4* нужно было соответствующим образом наклоть, чтобы избежать проникновения раствора в трубку *3*. Трубка *6* в течение всего ыта должна быть наполнена раствором.

ней порции жидкости, учитывался по весу. Сливавшиеся порции раствор анализировались на содержание в них кислоты. В первых слитых пор циях раствора наблюдалось заметное его подкисление за счет обменно вытеснения адсорбированных на угле ионов водорода. Десорбция кати нов производилась продуванием через сосуд воздуха, очищенного от пыл и углекислоты. Пробка *8* открывалась, и в сосуд вводился определенны объем раствора соляной кислоты (0,03—0,1 *N*). После часового продув ния воздуха электростатически адсорбированные катионы переходили раствор. Затем раствор анализировался на содержание интересующи нас катионов.

Мы определяли константы обмена следующих пар ионов: Ba — C Ca — Cs, Mg — Cs и Ca — Mg. Предварительными опытами было устано лено, что в воздушной атмосфере эти катионы на угле не адсорбируютс Исходные растворы CsCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$ и $MgCl_2$ приготовлялись по весу перекристаллизованных солей. Концентрация их в растворе проверяла аналитическим путем. Сливанием рассчитанных количеств этих раствор получали рабочие растворы. Опыты проводились при постоянной ионн силе равной 0,1. Растворы, содержащие цезий, метились радиоактивны изотопом цезий-134*. Барий определялся весовым методом в виде BaSC Кальций и магний определялись объемным методом при помощи трилон Б и индикаторов — эриохрома черного Т (для определения магния в о сутствие кальция и суммы магния и кальция) и мурексида (для определе ния кальция) [20]. Точность определения катионов составляла от 3 д 10%.

Изготовлялись рабочие растворы, содержащие исследуемые пары к тионов в соотношении 1 : 3, 1 : 1 и 3 : 1. Поглощение этих катионов угле в атмосфере водорода производилось из растворов, содержащих со только одного иона, а также — из указанных выше смесей.

Навеска угля в наших опытах была 2 *г*; размеры частиц угля 1—2 *м* объем каждой порции раствора ~30 *мл*. Расчет константы производил по формуле

$$K'_{L/M} = \frac{c_M^{1/z_M} g_L^{1/z_L}}{c_L^{1/z_L} g_M^{1/z_M}}. \quad ($$

Точность расчета константы составляла для наших опытов 15—20%

Результаты опытов приведены в табл. 1—4**.

Из таблиц видно, что независимо от природы катионов емкость погл щения угля для растворов с одинаковой ионной силой одинакова. Д наших образцов угля она составляла 0,078±0,006 *мг-экв/г*. Полученн значения мало отличаются от данных, имеющихся в литературе [6].

Значения констант обмена для исследуемых пар катионов при взят соотношениях концентраций сохраняют постоянство в пределах погрешнос измерений. Наличие данных по константе обмена для пар ионов Ca — C Mg — Cs и Ca — Mg дают возможность проверить обратимость адсорбц

---

* Концентрация и радиоактивность исходных рабочих растворов были нам и вестны. Концентрация цезия в интересующих нас растворах определялась измерени γ-активности раствора и сравнением ее с γ-активностью того же объема исходн рабочего раствора. Измерение активности проводилось в жидкостных кюветах на счетчике.

** В таблицах принята следующая система обозначений: $c_a$ и $c_b$ — концентрац ионов *a* и *b* в равновесном растворе в *экв/л*; $g_a$ и $g_b$ — равновесные количест поглощенных ионов *a* и *b* в *мг-экв* на 1 *г* угля; $K'_{a/b}$ — кажущаяся константа обме ионов *a* и *b*; *g* — суммарное количество *мэкв* ионов *a* и *b*, поглощенных 1 *г* уг ($g = g_a + g_b$); $H_{экв}$ — число *мг-экв* вытесненных ионов водорода в расчете на угля; под *a* и *b* подразумеваются обменивающиеся катионы.

Таблица 1

**Определение константы обмена ионов $Ba^{2+}$ и $Cs^{+}$ из хлоридных растворов с ионной силой I = 0,1**

| $c_{Ba}$ | $c_{Cs}$ | $g_{Ba}$ | $g_{Cs}$ | $K'_{Ba/Cs}$ | $g$ | $H_{экв}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| — | 0,1000 | — | 0,078 | — | 0,078 | 0,079 |
| 0,02222 | 0,06667 | 0,023 | 0,056 | 1,21 | 0,079 | 0,080 |
| 0,04000 | 0,04000 | 0,042 | 0,035 | 1,17 | 0,077 | 0,078 |
| 0,05460 | 0,01820 | 0,062 | 0,0175 | 1,10 | 0,0795 | 0,078 |
| 0,06667 | — | 0,076 | — | — | 0,076 | 0,077 |
| | | $K'_{ср.} = 1,16 \pm 0,2$ | | | | |

Таблица 2

**Определение константы обмена ионов $Ca^{2+}$ и $Cs^{+}$ из хлоридных растворов с ионной силой I = 0,1**

| $c_{Ca}$ | $c_{Cs}$ | $g_{Ca}$ | $g_{Cs}$ | $K'_{Ca/Cs}$ | $g$ | $H_{экв}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,02222 | 0,06667 | 0,026 | 0,050 | 1,44 | 0,076 | 0,076 |
| 0,04000 | 0,04000 | 0,045 | 0,032 | 1,32 | 0,077 | 0,077 |
| 0,05460 | 0,01820 | 0,061 | 0,015 | 1,28 | 0,076 | 0,078 |
| 0,06667 | — | 0,077 | — | — | 0,077 | 0,076 |
| | | | $K'_{ср.} = 1,35 \pm 0,2$ | | | |

Таблица 3

**Определение константы обмена ионов $Mg^{2+}$ и $Cs^{+}$ из хлоридных растворов с ионной силой I = 0,1**

| $c_{Mg}$ | $c_{Cs}$ | $g_{Mg}$ | $g_{Cs}$ | $K'_{Mg/Cs}$ | $g$ | $H_{экв}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,02222 | 0,06667 | 0,022 | 0,056 | 1,18 | 0,078 | 0,077 |
| 0,04000 | 0,04000 | 0,042 | 0,037 | 1,11 | 0,079 | 0,077 |
| 0,05460 | 0,01820 | 0,061 | 0,019 | 1,01 | 0,080 | 0,078 |
| 0,06667 | — | 0,079 | — | — | 0,079 | 0,079 |
| | | $K'_{ср.} = 1,10 \pm 0,2$ | | | | |

Таблица 4

**Определение константы обмена ионов $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ из хлоридных растворов с ионной силой I = 0,1**

| $c_{Ca}$ | $c_{Mg}$ | $g_{Ca}$ | $g_{Mg}$ | $K'_{Ca/Mg}$ | $g$ | $H_{экв}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,05000 | 0,01667 | 0,062 | 0,016 | 1,13 | 0,078 | 0,076 |
| 0,03333 | 0,03333 | 0,045 | 0,031 | 1,20 | 0,076 | 0,077 |
| 0,01667 | 0,05000 | 0,024 | 0,053 | 1,17 | 0,077 | 0,079 |
| | | $K'_{ср.} = 1,17 \pm 0,2$ | | | | |

этих ионов на угле. В случае обратимости процесса адсорбции значен $K'_{Ca/Mg}$, определенное экспериментально, должно совпадать со значени этой величины, рассчитанной из соотношения $K'_{Ca/Cs} : K'_{Mg/Cs} = K'_{Ca/Mg}$ [12 Из наших экспериментальных данных $K'_{Ca/Mg} = 1,17$ (см. табл. 4), а п лученная расчетным путем величина $K'_{Ca/Mg} = 1,23$. Такое удовлетвор тельное совпадение этих величин показывает, что адсорбция исследу мых нами ионов на платинированном угле в водородной атмосфе обратима. Основываясь на этом, мы считали себя в праве рассчита константы обмена на платинированном угле для пар ионов Ba — ( и Ba — Mg по соотношениям $K'_{Ba/Ca} = K'_{Ba/Cs} : K'_{Ca/Cs} = 0,86$ и $K'_{Ba/Mg}$ $= K'_{Ba/Cs} : K'_{Mg/Cs} = 1,05$ (из данных табл. 1, 2 и 3).

При рассмотрении полученных экспериментальных и рассчитанных да ных для констант обмена на угле обращает на себя внимание то обсто тельство, что все значения констант обмена близки к единице, т. е. отсу ствует избирательность адсорбции на угле для какого-либо из выбранн нами катионов. Это отсутствие избирательности поглощения щелочных щелочноземельных металлов на платинированном угле отличает уго как адсорбент от катионообменных смол, которые обладают значительн избирательной адсорбцией по отношению к этим ионам.

По данным А. М. Трофимова [21, 22] для сульфокатионитовой смо константы обмена некоторых ионов имеют следующие значения $K_{Ba/Na}$ $= 64,4$; $K_{Ca/Na} = 42,2$ и $K_{Ba/Ca} = 1,52$. Очевидно, что в случае ионообменн смолы двухвалентные ионы щелочноземельных металлов поглощают значительно сильнее одновалентного иона щелочного металла, а в ря щелочноземельных металлов предпочтительно адсорбируется ион мета ла с большим атомным весом. Такое положение связано с наличием в ио тах ионогенных групп. Поэтому на поглощение ионов ионитами долж оказывать влияние химическая природа ионов и сродство их к ионоге ным группам, например, сродство $Ba^{2+}$ к сульфогруппе в сульфокатио тах. Кроме того, обменное поглощение на синтетических смолах происх дит во всем объеме ионита и связано с проникновением отдельных ион в глубь зерен. Вследствие этого приобретает значение величина гидра ной оболочки иона, а именно — ионы с меньшим радиусом (наприм $Ba^{2+}$) поглощаются смолой лучше более гидратированных ионов (нап мер $Ca^{2+}$).

Механизм поглощения ионов платинированным углем отличается поглощения на смолах. Уголь является таким поглотителем, где погл щенные ионы располагаются исключительно на его поверхности и уд живаются на ней только в результате действия сил двойного электрич кого слоя *. Отсюда природа адсорбирующихся ионов не должна ок зывать существенного влияния на их адсорбцию.

Для того чтобы выяснить, насколько величина гидратной оболочки м ла бы повлиять на адсорбцию различных ионов, рассмотрим, наскол плотно в условиях наших опытов располагаются поглощенные ионы на верхности угля. Если принять величину поверхности 1 *г* активированн угля равной 500 $м^2$ [6, 8], а радиусы гидратированных ионов $Cs^+$ — 4,8 $Ba^{2+}$ — 6,3 Å; $Ca^{2+}$ — 6,7 Å и $Mg^{2+}$ — 7,7 Å [23], то расчет показыва что заполнение поверхности будет составлять от 7 до 10%. В случае р номерного распределения адсорбированных гидратированных ионов р стояние между ближайшими ионами будет составлять несколько ионн радиусов (~4). При такой степени заполнения поверхности можно пр положить, что величина гидратной оболочки также не будет играть су ственной роли в отношении избирательности адсорбции.

---

* Как уже указывалось, в данном исследовании специфическая адсорбция ио на угле не имела места.

Как показал один из нас [12, 13], законы, управляющие обменом ов, не зависят от механизма обмена и поэтому обмен ионов на смо- и платинированном угле подчиняется одному и тому же уравнению термы (1). Однако различие в механизме обмена на этих поглотителях словливает различие в численной величине констант обмена.

Интересно здесь же отметить, что изучение И. А. Тарковской [24] енной адсорбции на поверхности окисленного угля показало ис- чительно высокую избирательность иона $Ca^{2+}$ относительно иона ($K_{Ca/NH_4}\approx 200$). Это, по-видимому, следует объяснить тем, что ионная рбция на окисленном угле осуществляется в основном (на 85—90%) за определенных функциональных групп на его поверхности (карбо- льных или фенольных), хотя и является, как в случае платинирован- угля, поверхностным процессом.

## Выводы

1. Разработана методика определения кажущихся констант обмена ка- нов на беззольном активированном платинированном угле в водородной сфере.

2. При помощи этой методики определены константы обмена на угле пар катионов Ba — Cs, Ca — Cs, Mg — Cs и Ca — Mg в хлоридных творах с ионной силой 0,1. Из этих данных рассчитаны также констан- обмена Ba — Ca и Ba — Mg.

3. Близкие к единице значения констант обмена для исследованных ионов свидетельствуют о малой избирательности поглощения этих ов на угле. Это, по-видимому, можно объяснить отсутствием ионо- ных групп на поверхности платинированного угля, а также тем, что за незначительного заполнения поверхности катионами на адсорбцию оказывает большого влияния величина гидратной оболочки иона.

4. Результаты настоящей работы показывают возможность распро- анения ионообменной теории на случай катионообменной адсорбции поверхности платинированного угля, а также подтверждают электро- гический характер этой адсорбции. Таким образом, адсорбция различ- катионов активированным платинированным углем в водородной атмо- ре может характеризоваться константами обмена.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 18.II.1959

## ЛИТЕРАТУРА

Б. П. Брунс, А. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem. (A), **141**, 141, 1929.
А. Н. Фрумкин, О. Зарубина, С. Д. Левина, Ж. физ. химии, **2**, 542, 1931.
Б. П. Брус, Е. Поз, А. В. Городецкая, Ф. Я. Перельман, Ж. физ. химии, 3, 97, 1932.
С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, А. Лунев, Acta phys. URSS, 3, 397, 1935.
Б. П. Брунс, Р. Х. Бурштейн, Н. Федотов, М. Лившиц, Acta phys. Chim. URSS, 8, 47, 1938; Ж. физ. химии, **11**, 7, 1938.
С. Петров, Р. Х. Бурштейн, Т. Киселева, Ж. физ. химии, **13**, 1156, 1939.
Е. Кучинский, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **14**, 441, 1940.
С. Д. Левина, Успехи химии, **9**, 196, 1940.
Д. Н. Стражеско, В. А. Лунёнок, Л. Л. Червяцова, Сб. «Применение меченых атомов в аналитической химии», 107, 1955.
Д. Н. Стражеско, Докл. АН СССР, **102**, 775, 1955.
Б. П. Никольский, Ж. Почвоведение, № 2, 180, 1934.
Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Успехи химии, 8, 1535, 1939.
Б. П. Никольский, Докт. диссер. Ленинград, 1939.
Б. П. Никольский, В. И. Парамонова, Уч. Зап. ЛГУ, Сер. хим. н., № 12, 112, 1953.
Б. П. Никольский, Сб. «Хроматография», Изд-во ЛГУ, 5, 1956.

16. В. И. Парамонова, Коллоидн. ж., 4, 651, 1938.
17. Б. П. Никольский, П. М. Чулков, Уч. Зап. ЛГУ, Сер. хим. н., №
144, 1949.
18. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии, 23, 469, 1949.
19. Д. Н. Стражеско, Докт. диссер., Киев, 1951.
20. Р. Пршибил, «Комплексоны в химическом анализе», ИЛ, 1955, стр. 52—
21. А. М. Трофимов, Канд. диссер.; Ленинград, 1948.
22. А. М. Трофимов, Сб. «Хроматография», Изд-во ЛГУ, 15, 1956.
23. Цит. по Nachod F. C. a Wood W., J. Amer. Chem. Soc, 67, 629, 1945.
24. И. А. Тарковская, Автореферат канд. диссер., Киев, 1958.

---

## DETERMINATION OF THE EXCHANGE CONSTANTS OF SOME CATIONS ON ACTIVATED, PLATINIZED CARBON IN A HYDROGEN ATMOSPHERE

***B. P. Nikol'ski*, *V. I. Paramonova* and *A. N. Mosevich*** *(Leningrad)*

Summary

The concentration exchange constants for a number of alkaline and alkaline earth tions on platinized ashless activated carbon have been determined with the aid of a de loped procedure. The exchange constants were found to have values close to unity, bear witness to the absence of selective sorption of the ions on the carbon. The results of study showed the possibility of extending the ion exchange theory to the case of cat exchange on a platinized carbon surface and also confirms the electrostatic character of adsorption for the ions.

---

Ж У Р Н А Л  Ф И З И Ч Е С К О Й  Х И М И И

XXXIV 1960 № 12

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ В СРЕДАХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

## III. КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ОКСИМА ЦИКЛОГЕКСАНОНА В СРЕДАХ СОЛЯНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

*М. И. Винник и Н. Г. Зарахани*

Известно, что при кислотно-каталитическом гидролизе амидов [1—5] оксимов [6] константа скорости имеет максимум в зависимости от кис-лотности среды. На основании экспериментальных данных считается, что и гидролизе упомянутых веществ реакционноспособными являются отонизованные молекулы. Однако, нет единого мнения о том, входит ли да в кинетическое уравнение для лимитирующей стадии, т. е. является реакция по порядку мономолекулярной или бимолекулярной. Несмот-на наличие в литературе нескольких гипотез для объяснения максиму-константы скорости от кислотности среды, природа этого явления до следнего времени оставалась мало понятной [7].

Эдвард и Микок [8] для объяснения экспериментальных данных по гидролизу бен-мидатов предположили, что лимитирующей является стадия взаимодействия между отонизованной формой реагента и молекулой воды. Концентрация ионизованной рмы $BH^+$ связана с кислотностью среды соотношением:

$$c_{BH^+} = \frac{K_B h_0}{1 + K_B h_0} c_0,$$

е $c_0$ — концентрация реагента; $K_B$ — константа основности. Если $w = k_{ист} \cdot c_{BH^+} \cdot c_{H_2O}$, наблюдаемая мономолекулярная константа $k_{эфф}$ будет равна

$$k_{эфф} = \frac{w}{c_0} = k_{ист} \frac{K_B a_{H_3O^+}}{1 + K_B h_0} \frac{1}{f_{H_2O}},$$

е $f_{H_2O}$ — коэффициент активности воды. Опыты с бензимидатами проводились в ши-ком диапазоне кислотности среды, включая и кислотности, где реагент практически лностью протонизован. Если $K_B h_0 > 1$, то

$$k_{эфф} = k_{ист} \frac{K_B a_{H_3O^+}}{K_B h_0} \frac{1}{f_{H_2O}} = k_{ист} c_{H_2O}.$$

Согласно механизму, предложенному Эдвардом и Микоком, увеличение $k_{эфф}$ свя-но с ростом кислотности среды, а уменьшение константы скорости гидролиза в ус-виях полной ионизации реагента связано с уменьшением концентрации воды в ре-ирующей среде. Однако на самом деле, $k_{эфф}$ убывает гораздо быстрее, чем активность ды, или даже чем квадрат активности воды.

Для объяснения закономерностей гидролиза тиоацетамида и ацетамида Розенталь Тейлор [9] также приняли, что лимитирующей является стадия взаимодействия жду протонизованной формой реагента и молекулой воды. Авторы представляют авнение для зависимости эффективной константы скорости от кислотности среды едующим образом:

$$k_{эфф} = \frac{k_{ист} K_B h_0}{1 + K_B h_0} \frac{f_{BH^+} a_{H_2O}}{f_{M^*}} = k_{ист} K_B \frac{c_{H_3O^+}}{1 + K_B h_0} \frac{f_B f_{H_3O^+}}{f_{M^*}},$$

е $f_B$, $f_{BH^+}$, $f_{H_3O^+}$, $f_{M^*}$ — коэффициенты активностей непротонизованных, протонизо-нных молекул реагента, гидроксоний-иона и активированного комплекса, ответственно.

Розенталь и Тейлор постулируют, что произведение коэффициентов активност $f_B f_{H_3O^+}/f_{M^*}$ изменяется пропорционально концентрации кислоты:

$$\frac{f_B f_{H_3O^+}}{f_{M^*}} = Bc,$$

где $B$ — константа, зависящая от природы реагента и растворителя (в данн случае кислоты); $c$ — концентрация кислоты в *моль/л*.

В условиях полной протонизации реагента:

$$\lg k_{эфф} = \lg K_B k_{ист} + \lg c_{H_3O^+} + Bc.$$

Действительно, в случае гидролиза тиоацетамида $\lg \frac{K_{эфф}}{c_{H_3O^+}}$ является линейн функцией от концентрации кислоты только в области кислотностей, где е наблюдается увеличение $k_{эфф}$ с ростом $h_0$. Это уравнение не объясняет максимум $k_{эфф}$ от кислотности среды.

Пауль и Лонг [10] считают, что уменьшение $k_{эфф}$ с ростом $h_0$ можно было б объяснить, если принять гипотезу Цуккера — Гаммета [11] о постоянстве отношени $f_B f_{H_3O^+}/f_{M^*}$. В таком случае с ростом $h_0$ в условиях полной ионизации реаген $k_{эфф}$ должно падать, так как кислотность среды возрастает быстрее, чем концентр ция гидроксоний-ионов. С тезисом о постоянстве $f_B f_{H_3O^+}/f_{M^*}$ вряд ли мож согласиться. Есть основание предполагать, что отношение $f_B f_{H_3O^+}/f_{M^*}$ долж изменяться с концентрацией кислоты таким же образом, как отношение $f_B f_{H_3O^+}/f_{BH}$ для индикаторов, применяемых при измерении функции кислотности, так как $f$ и $f_{BH^*}$ — коэффициенты активностей протонизованных частиц одного и того ж заряда. На примере бромистоводородной, соляной [12] и плавиковой [13] кислот бы показано, что сочетание коэффициентов активностей $f_B f_{H_3O^+}/f_{BH^+}$ не является пост янной величиной, а довольно быстро растет при увеличении концентрации кислот

Таким образом, при помощи приведенных выше уравнений нево можно количественно объяснить имеющиеся данные по кинетике гидр лиза амидов и оксимов. Для объяснения закономерностей гидроли циклогексаноноксима в среде соляной кислоты мы предположили, ч протонизованная форма оксима может ассоциироваться с анионом ки лоты в соль, вследствие чего должна уменьшится концентрация реа ционноспособных протонизованных частиц.

Следует отметить, что для качественного объяснения максимума ко станты скорости от кислотности среды при гидролизе гипотеза о сол образовании выдвигалась и ранее [1, 4], однако для количественн обработки экспериментальных данных эта гипотеза не была применен

В настоящей работе исследована кинетика гидролиза циклогексано оксима при различных температурах в средах соляной и серной кисло

## Экспериментальная часть

Р е а к т и в ы. Циклогексаноноксим приготовлялся из циклогекс нона и солянокислого гидроксиламина по описанной в литературе м тодике [14].

Кинетика гидролиза оксима изучалась спектрофотометрическим методом па спек рофотометре СФ-4. Опыты проводились в кварцевых кюветах, где температура подде живалась с точностью ±0,1°. Оксим вносился в раствор кислоты в виде кристалли или водного раствора; его концентрация в кислоте составляла $2 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ *моль/* Оказалось удобным проводить измерения при длине волны $\lambda = 222$ mμ, где замет поглощение оксима и где продукты реакции — циклогексанон и гидроксилами практически не поглощают.

При концентрациях HCl и $H_2SO_4$ выше 0,1 $m$ процесс практически необрати в сильно разбавленных растворах ($5 \cdot 10^{-4}$ $m$) равновесие сдвинуто в направлени образования оксима. Соотношение равновесных концентраций оксима и циклогекс нона определялось по величинам начальной оптической плотности раствора $D_0$ и о тической плотности при окончании реакции $D_\infty$.

В случае обратимости кинетика расходования оксима может бы представлена уравнением:

$$-\frac{dc_{RNOH}}{dt} = k_{эфф}c_{RNOH} - k_2 c_{NH_2OH}c_{RCO} = k_{эфф}c_{RNOH} - k_2(c^\circ_{RNOH} - c_{RNOH})^2$$

$c^{\circ}_{RNOH}$ — начальная концентрация оксима; $c_{RNOH}$, $c_{RCO}$, $c_{NH_2OH}$ —
ущие концентрации оксима, циклогексанона и гидроксиламина.

Если концентрацию оксима выразить через оптическую плотность:

$$D = \varepsilon c_{RNOH},$$

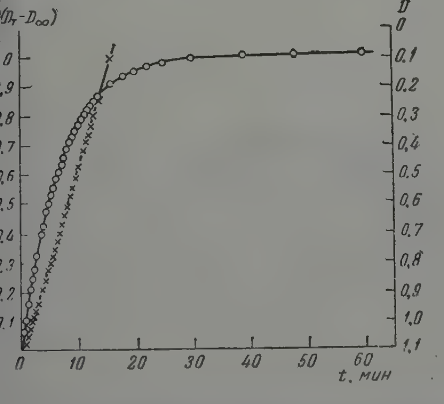
$$-\frac{dD}{dt} = k_{эфф}D - \frac{k_2}{\varepsilon}(D_0 - D)^2. \quad (1)$$

При интегрировании уравнения (1) получаем

$$k_{эфф}t = \frac{D_0 - D_\infty}{D_0 + D_\infty} \ln \frac{\left(\frac{D_0^2}{D_\infty} - D\right)}{D - D_\infty} \frac{D_\infty}{D_0}.$$

Таким образом, $\lg \frac{(D_0^2 / D_\infty) - D}{D - D_\infty}$ является линейной функцией от
мени $t$, а тангенс угла наклона прямой в координатах $\left(\lg \frac{(D_0^2 / D_\infty) - D}{D - D_\infty}, t\right)$
дставляет собою $\frac{1}{2,3} k_2 \frac{D_0^2 - D_\infty^2}{D_\infty}$, а $k_{эфф} = \frac{k_2 (D_0 - D_\infty)^2}{\varepsilon D_\infty}$.

Если реакция необратима и $-dc_{RNOH}/dt = k_{эфф}c_{RNOH}$, то для по-
оения логарифмической анаморфозы следует откладывать $\lg \frac{1}{D - D_\infty}$
осительно времени $t$, где $D_\infty$ — оптическая плотность продуктов
кции.




. 1. Кинетическая кривая и ее логарифм-
еская анеморфоза гидролиза циклогекса-
ноноксима в 2,49% $H_2SO_4$

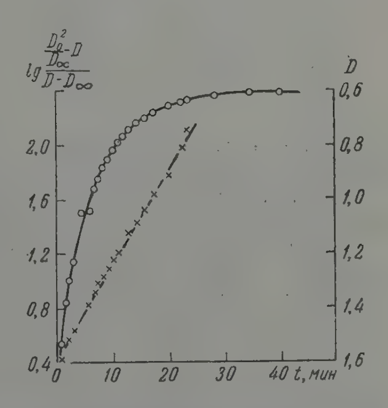



Рис. 2. Кинетическая кривая и ее логарифмическая анаморфоза гидролиза циклогексаноноксима в 4,64× ×$10^{-3}$ мол. HCl

П о л у ч е н н ы е  р е з у л ь т а т ы. На рис. 1, 2 представлены ки-
ические кривые и их логарифмические анаморфозы для гидролиза цик-
гексаноноксима в кислых средах. Опыт, приведенный на рис. 1,
оведен в условиях, где обратимостью процесса можно практически прене-
ечь; опыт на рис. 2 проведен с $4,64 \cdot 10^{-3}$ $m$ HCl, где равновесие дости-
тся при 61% превращения оксима в циклогексанон. Эксперименталь-
е данные по гидролизу оксима в среде соляной и серной кислот приве-
ны в табл. 1—3. Константы скоростей при различных температурах
ладываются в уравнение Аррениуса, однако энергия активации за-
сит от концентрации кислоты. В средах 75,21 и 69,9% $H_2SO_4$, $E$ =
25 *ккал/моль*; в 65,01%, $E$ = 22,2 *ккал/моль*, а в 61,04; 50,02%, 40,75%,
65% и 19,99% энергии активации равны 20,8; 20,4; 20; 20,3 и

Таблица

**Константы скорости гидролиза циклогексаноноксима $k_{эфф}$ и обратной реакции в среде соляной кислоты при различных температурах**

| Моляльность HCl[$m$] | $t$, °C | $k_{эфф}$, мин.$^{-1}$ | Моляльность HCl[$m$] | $t$, °C | $k_{эфф}$, мин.$^{-1}$ | $k_2$, л/моль/мин |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5,43 | 80 | $25{,}9\cdot10^{-2}$ | $8{,}54\cdot10^{-3}$ | 25 | 0,307 | |
| | 70 | $13{,}7\cdot10^{-2}$ | | 15 | 0,128 | |
| | 60 | $6{,}65\cdot10^{-2}$ | | | | |
| | 50 | $2{,}73\cdot10^{-2}$ | $6{,}5\cdot10^{-3}$ | 25 | 0,34 | 81 |
| 4,03 | 80 | $35{,}9\cdot10^{-2}$ | $5{,}6\cdot10^{-3}$ | 25 | 0,331 | |
| | 70 | $18{,}1\cdot10^{-2}$ | $4{,}64\cdot10^{-3}$ | 25 | 0,333 | 180 |
| | 60 | $8{,}45\cdot10^{-2}$ | | 15 | 0,139 | |
| | | $9{,}1\cdot10^{-2}$ | | 8 | 0,07 | |
| | 50 | $3{,}89\cdot10^{-2}$ | $3{,}7\cdot10^{-3}$ | 25 | 0,291 | 246 |
| 1,94 | 25 | $6{,}18\cdot10^{-3}$ | | 15 | 0,140 | |
| | 40 | $2{,}98\cdot10^{-2}$ | | 8 | 0,07 | |
| | 50 | $7{,}05\cdot10^{-2}$ | $2{,}8\cdot10^{-3}$ | 15 | 0,138 | |
| | 60 | $14{,}4\cdot10^{-2}$ | $1\cdot10^{-3}$ | 25 | 0,194 | |
| | | | | 15 | 0,107 | |
| | 70 | $31{,}0\cdot10^{-2}$ | | 8 | 0,058 | |
| 0,927 | 25 | $1{,}41\cdot10^{-2}$ | $5\cdot10^{-4}$ | 25 | 0,125 | 925 |
| | 40 | $5{,}52\cdot10^{-2}$ | | | | |
| | 50 | $13{,}7\cdot10^{-2}$ | | | | |
| | 60 | $27{,}4\cdot10^{-2}$ | | | | |
| 0,245 | 17,2 | $2{,}07\cdot10^{-2}$ | | | | |
| | 25 | $4{,}57\cdot10^{-2}$ | | | | |
| | 40 | $17{,}25\cdot10^{-2}$ | | | | |
| | 50 | $41{,}7\cdot10^{-2}$ | | | | |
| $9{,}3\cdot10^{-2}$ | 25 | $11{,}2\cdot10^{-2}$ | | | | |
| | 40 | $4{,}01\cdot10^{-1}$ | | | | |
| | 50,5 | $8{,}85\cdot10^{-1}$ | | | | |
| $4{,}64\cdot10^{-2}$ | 25 | 0,159 | | | | |

20,3 *ккал/моль*, соответственно. В более разбавленных растворах видим энергия активации уменьшается. В случае 0,5% $H_2SO_4$, $E = 15{,}7$ *ккал/мол*

В средах 4; 1,94, 0,927 $m$ соляной кислоты кажущаяся энергия акти ции равна 17 *ккал/моль*, а при катализе $9{,}3\cdot10^{-4}$ $m$ HCl, $E_{эфф} = 11$ *ккал/мол*

Для того чтобы можно было сопоставить константы $k_{эфф}$ с функцией ки лотности среды, была проведена экстраполяция констант для концентр рованных растворов кислот (опыты проводились в интервале температ 50—97°) к температуре 25°. Оказалось, что как при катализе HCl, так при катализе $H_2SO_4$ константа скорости имеет максимум в зависимос от кислотности среды (рис. 3, 4). Максимальное значение $k_{эфф}$ при 25° н блюдается в среде $1{,}365\cdot10^{-2}$% $H_2SO_4$ и в $5{,}6\cdot10^{-3}m$ HCl. Дальнейш увеличение кислотности среды приводит к резкому уменьшению конста ты скорости гидролиза циклогексаноноксима. В табл. 4 и 5 представлен значения $k_{эфф}$ при 25° для растворов соляной и серной кислот, где набл дается падение $k_{эфф}$ с ростом $h_0$. Для этой области кислотностей как в сл чае HCl, так и в случае $H_2SO_4$ справедливо соотношение:

$$k_{эфф}\frac{a_{HA}}{h_0} = \text{const.}$$

Для соляной кислоты:

$$\lg k_{эфф}\frac{a_{HCl}}{h_0} = -2{,}06.$$

Для серной кислоты:

$$\lg k_{эфф}\frac{a_{H_2SO_4}}{h_0} = -4{,}2.$$

Таблица 2

**Константы скорости гидролиза циклогексаноноксима в среде серной кислоты при различных температурах**

| Моляльность $H_2SO_4$ [$m$] | $t$, °C | $k_{эфф}\cdot 10^2$, мин$^{-1}$ | Моляльность $H_2SO_4$ [$m$] | $t$, °C | $k_{эфф}\cdot 10^2$, мин$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 39,71 | 97 | 4,73 | 7,01 | 90 | 39,1 |
| | 90 | 2,66 | | 80 | 17,4 |
| | 90 | 2,37 | | | |
| | 80 | 0,744 | | 70 | 8,65 |
| | 70 | 0,228 | | 60 | 3,56 |
| | | | | 50 | 1,46 |
| 30,93 | 97 | 3,41 | | | |
| | 90,2 | 2,01 | 4,3 | 80 | 50,1 |
| | 80,5 | 0,718 | | 70 | 19,9 |
| | 80 | 0,638 | | 60 | 8,34 |
| | 70 | 0,223 | | 50 | 3,31 |
| 23,68 | 97 | 4,89 | 2,55 | 80 | 66,7 |
| | 90 | 2,73 | | 70 | 32,1 |
| | 80 | 1,01 | | 60 | 11,5 |
| | 70 | 0,333 | | 50 | 5,47 |
| 18,94 | 90 | 5,08 | 1,11 | 70 | 58,8 |
| | 80 | 2,47 | | 60 | 25,1 |
| | 80 | 2,12 | | 50 | 9,79 |
| | 70 | 0,98 | | 40 | 4,24 |
| | 60 | 0,293 | | | |
| | | | | 70 | 95 |
| 15,98 | 97 | 11,7 | 0,54 | 60 | 47,2 |
| | 90 | 7,0 | | 50 | 19,6 |
| | 80 | 2,71 | | 40 | 8,58 |
| | 70 | 1,29 | | | |
| | | | | 60 | 77,0 |
| 10,87 | 90 | 24,3 | 0,26 | 50 | 30,1 |
| | 80 | 10 | | 40 | 15,1 |
| | 70 | 4,8 | | 25 | 3,96 |
| | 60 | 1,75 | | | |
| | 50 | 0,55 | 0,052 | 60 | 188 |
| | | | | 50 | 100 |
| | | | | 40 | 46,0 |
| | | | | 25 | 11,55 |
| | | | | 15 | 4,89 |

Таблица 3

**Константы скоростей гидролиза циклогексаноноксима ($k_{эфф}$) и обратной реакции ($k_2$) в разбавленных растворах серной кислоты при 25° С**

| Моляльность $H_2SO_4$ | $k_{эфф}$, мин.$^{-1}$ | $k_2$, $\frac{л}{моль\cdot мин}$ |
|---|---|---|
| 0,0381 | 0,132 | — |
| 0,0297 | 0,147 | 19,14 |
| 0,02056 | 0,190 | 38,2 |
| $0,983\cdot 10^{-2}$ | 0,248 | 58,9 |
| $0,523\cdot 10^{-2}$ | 0,29 | 102,6 |
| $0,139\cdot 10^{-2}$ | 0,307 | 268,8 |
| $6,88\cdot 10^{-4}$ | 0,262 | 522,1 |
| $4,54\cdot 10^{-4}$ | 0,268 | — |
| $6,32\cdot 10^{-5}$ | 0,264 | 662,2 |
| $1,43\cdot 10^{-5}$ | 0,067 | 51,7 |

Таблица 4

**Константы скорости гидролиза циклогексаноноксима $k_{эфф}$ мин($^{-1}$) при различны**
**концентрациях соляной к-ты и $T$=25°С**

| Моляльность HCl | $k_{эфф}$, мин$^{-1}$ | $H_0$ | $\lg a_{HCl}$ | $\lg k_{эф} \frac{a_{HCl}}{h_0}$ | Моляльность HCl | $k_{эфф}$, мин$^{-1}$ | $H_0$ | $\lg a_{HCl}$ | $\lg k_{эфф} \frac{a_{H}}{h}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $4.64 \cdot 10^{-2}$ | 0.159 | 1.49 | —2.81 | —2.12 | 1.940 | $7.25 \cdot 10^{-3}$ | —0.475 | 0.575 | —2.02 |
| $9.3 \cdot 10^{-2}$ | 0.112 | 1.05 | —2.23 | —2.13 | 4.03 | $2.82 \cdot 10^{-3}$ | —0.16 | 1.70 | —2.01 |
| 0.245 | 0.0457 | 0.68 | —1.43 | —2.09 | 5.03 | $1.82 \cdot 10^{-3}$ | —1.605 | 2.32 | —2.02 |
| 0.927 | 0.0141 | —0.03 | —0.27 | —2.15 | | | | | |

Таблица 5

**Константы скорости гидролиза циклогексаноноксима $k_{эфф}$ (мин$^{-1}$) при различны**
**концентрациях серной кислоты и $T$=25°С**

| % $H_2SO_4$ по весу | $\lg k_{эфф}$, мин$^{-1}$ | $H_0$ | $\lg a_{H_2SO_4}$ | $\lg k_{эфф} \frac{a_{H_2SO_4}}{h_0 \cdot 4K_{HSO_4^-}}$ | % $H_2SO_4$ по весу | $\lg k_{эфф}$, мин$^{-1}$ | $H_0$ | $\lg a_{H_2SO_4}$ | $\lg k_{эфф} \frac{a_{H_2SO_4}}{h_0 \cdot 4K_{HSO_4}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2.49 | —1.4 | +0.43 | —3.29 | —2.94 | 51.60 | —3.50 | —3.55 | +3.11 | —2.62 |
| 4.98 | —1.7 | +0.12 | —2.67 | —2.93 | 61.05 | —4.05 | —4.58 | +4.48 | —2.83 |
| 9.84 | —2.06 | —0.28 | —1.95 | —2.97 | 65.01 | —4.30 | —5.03 | +5.14 | —2.87 |
| 19.98 | —2.47 | —1.01 | —0.82 | —2.98 | 69.9 | —4.75 | —5.65 | +5.97 | —3.11 |
| 29.65 | —2.63 | —1.69 | +0.29 | —2,71 | 75.21 | —5.00 | —6.35 | +6.8 | —3.23 |
| 40.75 | —2.98 | —2.48 | +1,68 | —2.46 | 79.57 | —5.10 | —6.92 | +7.52 | —3.18 |

Примечание. Значения $a_{H_2SO_4}$ для растворов вплоть до 63% $H_2SO_4$ взят из книги Гарнеда и Оуэна [15], для более концентрированных растворов из рабо Абеля [16].

## Обсуждение результатов

Если ионизованная форма оксима находится в равновесии с соли $R\overset{+}{N}OH_2 + A^- \rightleftarrows R\overset{+}{N}OH_2 \cdot A^-$, то оксим в растворе может находиться в тр формах: неионизованных частиц RNOH, протонизованных част $[RNOH_2]^+$ и соли ($R\overset{+}{N}OH_2 \cdot Cl^-$ и $R\overset{+}{N}OH_2 \cdot HSO_4^-$). Обозначим констан протонизации оксима:

$$C_6H_{10}NOH + H^+ \rightleftarrows [C_6H_{10}NHOH]^+$$

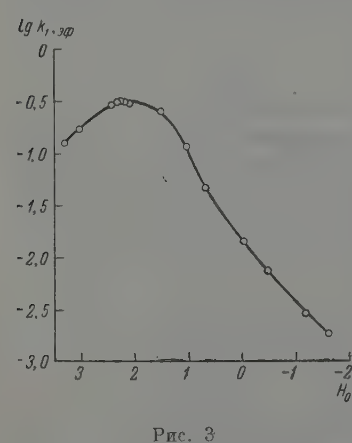



Рис. 3

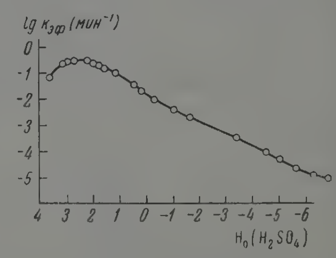



Рис. 4

**Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости гидролиза циклогексанонокс от функции кислотности HCl при 25°**

Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости гидролиза циклогексанонокс от функции кислотности $H_2SO_4$ при 25°

рез

$$K_B = \frac{a_{RNOH} a_{H^+}}{a_{RNOH_2^+}},$$

константу солеобразования через

$$K_c = \frac{a_{RNOH_2^+} a_{A^-}}{a_{соли}},$$

э $a_{A^-}$ — термодинамическая активность аниона кислоты. Неионизованя форма оксима не является реакционноспособной. Соль оксима, подимому, мало реакционноспособна или по крайней мере менее акционноспособна, чем протонизованная частица $[R\overset{+}{N}OH_2]$. Основаем для такого вывода является наблюдаемое уменьшение константы орости гидролиза $k_{эфф}$ при увеличении концентрации HCl или $H_2SO_4$ области больших кислотностей, где именно и следует ожидать обраания соли. Вопрос о реакционноспособности соли может быть окончтельно решен после сопоставления эффективных констант скорости $k_{эфф}$ и различных значениях кислотности среды с концентрациями протозованных частиц $c_{[RNOH_2]^+}$. Если суммарная концентрация оксима:

$$c_0 = c_{RNOH} + c_{[RNOH_2]^+} + c_{соли},$$

концентрация протонизованных частиц выражается уравнением:

$$c_{R\overset{+}{N}OH_2} = \frac{c_0}{1 + K_B \frac{f_{[RNOH_2]^+}}{a_H + f_{RNOH}} + a_{A^-} \frac{f_{[RNOH_2]^+}}{K_c f_{соли}}} = \frac{c_0}{1 + \frac{K_B}{h_0} + \frac{a_{HA}}{K_c h_0} \frac{f_{RNOH}}{f_{соли}}},$$

э $a_{HA} = a_{H^+} a_{A^-}$ — термодинамическая активность кислоты. Соотношее коэффициентов активностей двух незаряженных частиц оксима RNOH) и соли ($f_{соли}$), по-видимому, не должно изменяться с концентраей кислоты. Обозначив $K_c f_{соли} / f_{RNOH} = K'_c$, получим уравнение для висимости концентрации протонизованных молекул оксима от активсти кислоты и кислотности среды:

$$c_{R\overset{+}{N}OH_2} = \frac{c_0}{1 + \frac{K_B}{h_0} + \frac{a_{HA}}{K'_c h_0}}. \qquad (3)$$

Лимитирующая стадия гидролиза оксимов может быть либо монолекулярной, либо бимолекулярной. Мономолекулярность лимитируюй стадии можно представить актом изомеризации протонизованной рмы оксима с переходом азота из четырехвалентного положительного трехвалентный незаряженный, а углерода из четырехвалентного трехвалентный положительный:

$$H_2C\langle\begin{smallmatrix}CH_2 - CH_2\\ CH_2 - CH_2\end{smallmatrix}\rangle C = \overset{+}{N}(H)OH \xrightarrow{\text{лимит. стадия}} H_2C\langle\begin{smallmatrix}CH_2 - CH_2\\ CH_2 - CH_2\end{smallmatrix}\rangle C^+ - N(H)OH. \qquad (I)$$

Так как при мономолекулярном механизме активированный комекс ($M_1^*$) не отличается по составу и заряду от протонизованной мокулы $R\overset{+}{N}OH_2$ можно принять, что коэффициенты активностей $f_{RNOH_2^+}$ $f_{M_1^*}$ равны. В таком случае для $k_{эфф}$ будет справедливо уравнение:

$$k_{эфф} = \frac{k_{ист}}{1 + \frac{K_B}{h_0} + \frac{a_{HA}}{K'_c h_0}} \frac{f_{BH^+}}{f_{M_1^*}} = \frac{k_{ист}}{1 + \frac{K_B}{h_0} + \frac{a_{HA}}{K'_c h_0}}. \qquad (4)$$

Если концентрациями неионизованной и протонизованной форм мож пренебречь по сравнению с концентрацией соли $\left|1+\frac{K_B}{h_0}\ll\frac{a_{HA}}{K'_c h_0}\right|$, при мономолекулярности лимитирующей стадии эффективная констан скорости, активность кислоты и кислотность среды связаны соотн шением:

$$k_{эфф}=\frac{k_{ист}K'_c h_0}{a_{HA}}.$$

Если лимитирующая стадия гидролиза представляет собой взаимоде ствие протонизованной молекулы $R\overset{+}{N}HO_2$ с молекулой воды (бимолек лярный механизм), то

$$k_{эфф}=\frac{k_{ист}}{1+\frac{K_B}{h_0}+\frac{a_{HA}}{K'_c h_0}}\,\frac{a_{H_2O}f_{BH^+}}{f_{M_2^*}}.$$

В таком случае активированный комплекс включает ион RNOH и молекулу воды. Коэффициенты активностей протонизованной части $f_{BH^+}$ и активированного комплекса, состоящего из протонизованн частицы и молекулы воды $f_{M_2^*}$, вероятно, отличны. Однако следует ожидат что при изменении кислотности среды отношение $f_{BH^+}/f_{M_2^*}$ будет ма изменяться, так как комплекс и протонизованная форма одинако заряжены. Если $f_{BH^+}/f_{M_2^*}=\alpha$, то

$$\frac{k_{эфф}}{a_{H_2O}}=\frac{k_{ист}}{1+\frac{K_B}{h_0}+\frac{a_{HA}}{K'_c h_0}}\,\alpha.$$

Если справедлив бимолекулярный механизм, то при услови $\left|1+\frac{K_B}{h_0}\ll\frac{a_{HA}}{K'_c h_0}\right|$:

$$\frac{k_{эфф}}{a_{H_2O}}=\frac{k_{ист}K'_c h_0}{a_{HA}}\,\alpha. \qquad ($$

Полученные в настоящей работе данные по гидролизу циклогексано оксима в присутствии серной и соляной кислот количественно уклад ваются в уравнение (5), где предполагается мономолекулярность лим тирующей стадии. Эти же данные позволяют сделать вывод о том, что п гидролизе оксимов реакционноспособной является ионизованная форм Если ионизованная форма связывается в соль, уменьшается концентр ция протонизованных частиц, и в итоге уменьшается эффективная ко станта скорости.

Согласно уравнению (4), максимальное значение $k_{эфф}$ будет наблюдатьс при такой кислотности среды, где

$$\frac{K_B}{h_0^2}-\frac{1}{K'_c}\,\frac{1}{h_0}\,\frac{da_{HA}}{dh_0}+\frac{a_{HA}}{K'_c h_0^2}=0. \qquad ($$

Для гидролиза циклогексаноноксима, где максимальная скорос ($k_{эфф.\,макс}$) наблюдается в очень разбавленных растворах HCl и $H_2SO$ уравнение (7) упрощается. Так как для разбавленных растворов солян кислоты $a_{HCl}=h_0^2$, то условие максимума может быть представле уравнениями:

$$K_B K'_c=h^2_{0\,макс}; \qquad ($$

$$k_{эфф.\,макс}=\frac{k_{ист}}{1+\frac{2h_{0\,макс}}{K'_c}}, \qquad ($$

е $h_{0\,\text{макс}}$ — кислотность среды, которой соответствует максимальное ачение константы скорости. Таким образом для расчета $k_{\text{ист}}$, $K'_c$ и $K^{\text{B}}$ еются три уравнения (5), (8), (9). Для 25° значение $k_{\text{ист}}K'_c$ было ределено по уравнению (5) из констант скоростей, непосредственно ределенных при этой температуре. Для вычисления $k_{\text{ист}}$, $K'_c$ и $K_{\text{B}}$ при 15° 8° была проведена экстраполяция величин $k_{\text{эфф}}$ к этим температурам. ачения $a_{\text{HCl}}$ были взяты из книги [15], а функции кислотности приняты кими же, как и для 25°. Как видно из табл. 4, для 15° и 8° $k_{\text{эфф}}\frac{a_{\text{HA}}}{h_0}$ стоянно для кислотностей, больших $h_{0\,\text{макс}}$.

Чтобы вычислить $k_{\text{ист}}$, $K'_c$ и $K_{\text{B}}$, следует точно определить значее $h_{0\,\text{макс}}$. К сожалению, при 8 и 15° максимум размыт, вследствие чего

Таблица 6

**Определение значений $k_{\text{ист}}$ $K'_c$ для 8 и 15°**

| $t$, °C | Моляльность HCl | $\lg k_{\text{эфф}}$, мин$^{-1}$ | $\lg a_{\text{HCl}}$ | $H_0$ | $\lg k_{\text{эфф}}\frac{a_{\text{HA}}}{h_0}$ | $\lg k_{\text{ист}}, k'_c$ среднее |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 15 | $9{,}3\cdot10^{-2}$ | —1,35 | —2,25 | 1,05 | —2,55 | |
| 15 | 0,245 | —1,78 | —1,45 | 0,68 | —2,55 | —2,54 |
| 15 | 0,927 | —2,33 | —0,24 | 0,02 | —2,55 | |
| 15 | 1,940 | —2,66 | 0,61 | —0,47 | —2,52 | |
| 8 | $9{,}3\cdot10^{-2}$ | —1,64 | —2,25 | 1,05 | —2,84 | |
| 8 | 0,245 | —2,09 | —1,46 | 0,68 | —2,87 | —2,85 |
| 8 | 0,927 | —2,64 | —0,23 | 0,02 | —2,85 | |
| 8 | 1,940 | —2,98 | —0,62 | —0,47 | —2,86 | |

определяется с большой погрешностью. Неточное определение $h_{0\,\text{макс}}$ иводит к большим погрешностям при вычислении константы иониции $K_{\text{B}}$.

Максимальное значение эффективной константы скорости $k_{\text{эфф. макс}}$ блюдается при $h_0 = 5{,}5\cdot10^{-3}$ для 25°, при $h_0 = 3{,}7\cdot10^{-3}$ для 15° $h_0 = 2{,}8\cdot10^{-3}$ при 8°.

В табл. 7 приведены значения констант для трех температур.

Истинная энергия активации процесса $E_{\text{ист}} = 18 \pm 1$ *ккал/моль*, предспонент $A = 1{,}4\cdot10^{11}$ сек$^{-1}$. Теплоты протонизации и солеобразования данном случае определяются с больой погрешностью, однако видно, о теплота солеобразования мала, протонизация экзотермична с тептой порядка 11—13 *ккал/моль*.

Таблица 7

| $t$, °C | $k_{\text{ист}}$, мин$^{-1}$ | $K'_c$ | $K_{\text{B}}$ |
|---|---|---|---|
| 25 | 0,52 | $1{,}9\cdot10^{-2}$ | $1{,}6\cdot10^{-3}$ |
| 85 | 0,21 | $1{,}37\cdot10^{-2}$ | $8\cdot10^{-4}$ |
| 1 | $9{,}5\cdot10^{-2}$ | $1{,}47\cdot10^{-2}$ | $4{,}5\cdot10^{-4}$ |

В среде серной кислоты соль сима может образовываться при аимодействии иона $RNOH_2^+$ с аниом $HSO_4^-$:

$$RNOH_2^+ + HSO_4^- \rightleftarrows R\overset{+}{N}OH_2\cdot HSO_4^- .$$

$O_4^{2-}$ является слабой кислотой, и соль типа $(RNOH_2^+)_2\cdot SO_4^{2-}$, по-видимому, лжна быть менее устойчивой, чем соль $R\overset{+}{N}OH_2\cdot HSO_4^-$. Чтобы выразить нцентрацию соли $RNOH_2^+\cdot HSO_4^-$ через термодинамическую активность рной кислоты $a_{H_2SO_4}$ и кислотность среды $h_0$, следует учесть, что качестве стандартного состояния для функции кислотности выбран сконечно разбавленный раствор, где справедливо соотношение:

$$a_{H_2SO_4} = 4a^2_{H^+}a_{SO_4^{2-}} = 4\,(c_{H_3O^+})^3; \quad (c_{H_3O^+} = 2c_{SO_4^{2-}}). \tag{10}$$

Константа равновесия диссоциации: $HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$ для 25°

$$\frac{a_{H^+}\cdot a_{SO_4^-}}{a_{HSO_4^-}} = K_{HSO_4^-} = 1{,}2\cdot10^{-2}\ [15].$$

После подстановки значения $a_{SO_4^{2-}}$ в (10) получаем уравнение, связы-вающее термодинамические активности серной кислоты и аниона $HSO_4^-$:

$$a_{H_2SO_4} = 4K_{HSO_4^-} a_{H^+} a_{HSO_4^-} = 4K_{HSO_4^-} h_0 a_{HSO_4^-} \frac{f_{BH^+}}{f_B} .$$

В данном случае константа солеобразования будет равна:

$$K_c'' = K_c \frac{f_{соли}}{f_{RNOH}} 4K_{HSO_4^-} .$$

В табл. 5 сопоставлены $k_{эфф}$ для 25° с активностями и функцией кисло-тности среды для интервала концентраций серной кислоты от 2,5 до 79,57% Как видно из табл. 5, в этом интервале удовлетворительно соблюдает-ся соотношение (2), а величина:

$$K_c'' = K_c \frac{f_{соли}}{f_{RNOH}} 4K_{HSO_4^-} = 4K_{HSO_4^-} K_c = 4,5 \cdot 10^{-5}.$$

Итак, при гидролизе циклогексаноноксима в серной кислоте величи-на $k_{ист} K_c' = 0,94 \cdot 10^{-3}$. Для расчета $k_{ист}$ мы приняли, что в $1,36 \cdot 10^{-2}$% $H_2SO_4$ ($h_0 = 2,2 \cdot 10^{-3}$), где наблюдается максимальное ($k_{эфф} = 0,31$ мин$^{-1}$) значение скорости, соль образуется только за счет ассоциации $R\overset{+}{N}OH$ и $HSO_4^-$. Так как для сильно разбавленных растворов серной кисло-ты $a_{H_2SO_4} = 4h_0^3$, то условие максимума (7) для 25° можно записать уравнение

$$k_{эфф.\,макс} = \frac{k_{ист}}{1 + \frac{12h_{0\,макс}^2}{K_c'}} = \frac{k_{ист}}{1 + \frac{12h_{0\,макс}^2}{4,5 \cdot 10^{-5}}} .$$

Для 25° константы гидролиза циклогексаноноксима в среде серной кислоты следующие: $k_{ист} = 0,52$ мин.$^{-1}$, $K_c' = 1,8 \cdot 10^{-3}$ и $K_B = 1 \cdot 10$ Величины $k_{ист}$ и $K_B$, как и следовало ожидать, для соляной и серной кислот совпадают. Величина $K_c'$ в $\sim 10$ раз меньше, чем в случае соляной кислоты. Судя по величинам констант солеобразования соли $C_6H_{10}\overset{+}{N}OH_2 \cdot C$ и $C_6H_{10}\overset{+}{N}OH_2 \cdot HSO_4^-$ при концентрациях до $10^{-2}$ *моль/л* в воде практичес-ки полностью диссоциированы.

Для подтверждения гипотезы о солеобразовании были проведены опыты по гидролизу оксима циклогексанона в растворах нейтральных солей (NaCl и LiCl) в соляной кислоте [7].

Добавки солей увеличивают активность аниона кислоты и, следова-тельно, степень солеобразования. В растворах солей также имеет мес-то соотношение: $k_{эфф} \frac{a_{HA}}{h_0} = \text{const}$, что указывает на справедливос-ть гипотезы о солеобразовании. Эффективная энергия активации такая ж-е, как и в растворах кислот без солей. Так, в растворе 1 *N* HCl и 3*N* Na $E_{эфф} = 17,4$ *ккал/моль*. $K_1 = 6,12 \cdot 10^{-3}$ мин.$^{-1}$ при 25°; $2,38 \cdot 10^{-2}$ мин. при 40° и $5,99 \cdot 10^{-2}$ мин.$^{-1}$ при 50°.

Таким образом, из приведенных результатов можно сделать вывод о том, что в растворах кислот оксимы могут находиться в виде непротони-зованных, протонизованных частиц, и в виде недиссоциированных соле-й (ионных пар). Без учета солеобразования невозможно количественно об-ъяснить кинетические данные по превращениям оксимов в кислых среда-х.

Гидролиз оксима циклогексанона представляет собой истинную мон-омолекулярную реакцию; лимитирующей стадией является процесс изо-меризации протонизованной формы оксима. По-видимому, изомеризаци-я в лимитирующем акте сопровождается переходом положительного заря-

азота на углерод [реакция (I)]. После изомеризации вода присоединяется быстро и образуется циклогексанон в протонизованной форме:

$$H_2C\langle CH_2CH_2 / CH_2CH_2 \rangle C^+ - \underset{H}{N}HO + H_2O \xrightarrow{\text{быстро}} H_2C\langle CH_2CH_2 / CH_2CH_2 \rangle C^+ - OH + NH_2OH.$$

Если это так, то при механизме обратной реакции синтеза циклогексаноноксима из циклогексанона и гидроксиламина следует принять быстрое взаимодействие протонизованной формы циклогексанона с неионизованной формой гидроксиламина, где образуются ион с зарядом на атоме углерода и молекула воды.

## Выводы

1. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика гидролиза циклогексаноноксима в соляной кислоте (от $5 \cdot 10^{-4}$ до 5,43 *m*) и в серной кислоте (от $1,4 \cdot 10^{-5}$ до 39,7 *m*).

2. Полученные экспериментальные данные количественно объясняются, если принять, что протонизованные частицы оксима образуют с анионами кислоты недиссоциированную соль (ионную пару) типа $RN^+OH_2 \times A^-$. Вследствие солеобразования уменьшается концентрация реакционноспособных протонизованных частиц.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
26. II. 1959

ЛИТЕРАТУРА

A. Benrath, Z. anorg. Chem., 151 (1,2), 53, 1926.
H. V. Euler, A. Olander. Z. phys. Chem., 131, 107, 1928.
T. W. Taylor, J. Chem. Soc., 2741, 1930.
V. K. Krieble, K. A. Holst, J. Amer. Chem. Soc., 60, 2976, 1938.
B. S. Rabinovitch, C. A. Winkler, Canad. J. Res., 20, 73, 1942.
М. И. Винник, Н. Г. Зарахани, И. М. Медвецкая, Н. М. Чирков. Докл. АН СССР, 126, № 6, 1300, 1959.
J. T. Edward, S. C. R. Meacock, J. Chem. Soc., 2000, 2009, 1957.
D. Rosenthal, T. J. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 79, 2684, 1957.
F. A. Long, M. A. Paul, Chem. Revs., 57, 935, 1957.
L. Zucker, L. P. Hammett, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2791, 1939.
М. И. Винник, Р. Н. Круглов, Н. М. Чирков, Ж. физ. химии, 30, 827, 1956.
Э. З. Утянская, Г. У. Степанянц, М. И. Винник, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 124, № 5, 1095, 1959.
W. Hentzshel, J. Wisicenus, Liebigs Ann. Chem., 275, 312.
Г. Харнед, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, М., 1952.
E. Abel, J. Phys. Chem., 50, 260, 1946.

---

## NETICS AND MECHANISM OF REACTIONS IN CONCENTRATED ACID MEDIA

### III. KINETICS OF HYDROLYSIS OF CYCLOHEXANONEOXIME IN HYDROCHLORIC AND SULFURIC ACID MEDIA

***M. I. Vinnik*** **and** ***N. G. Zarakhani*** (*Moscow*)

Summary

The kinetics of hydrolysis of cyclohexanoneoxime in hydrocloric acid (from $^{-4}$ *M* to 5·43 *M*) and in sulfuric acid (from $1.4 \cdot 10^{-5}$ *M* to 39.7 *M*) have been determined trophotometrically. It has been shown that the apparent hydrolysis rate constant inction of the acidity of the medium possesses a maximum. At the acid concentration re a fall in $K_{ap}$ is observed with increase in acidity, in the case of both hydrochloric and uric acids the relation: $K_{ap} \frac{a_{HA}}{h_0}$ holds. The experimental data may be quantitatively ained if one assumes that protonized oxime particles form a non-dissociated salt ic pair) of the type $RNOH_2 \cdot A^-$ with the anions of the acid. Owing to salt formation e is a fall in concentration of reactive protonized particles.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГЕРМАНИЯ

*И. В. Боровков*

Различные способы травления германия химическим путем, преим щественно принятые в технологии изготовления кристаллических диод и триодов, не отвечают требованиям получения надежных характерист для германиевых приборов.

Электрохимия германия в последние годы представлена ряд исследований. Изучению процесса анодного растворения германия в в ных растворах посвящены работы [1—6].

Кинетика катодных процессов на германиевом электроде исследо лась авторами [3, 6—9]. Следует упомянуть о работе [10], в которой и чались электродные потенциалы германия в зависимости от концентра растворенного кислорода и освещения. При помощи метода кривых за жения определялась толщина окисного слоя на германии [11].

Несмотря на наличие вышеуказанных исследований граница разде фаз германий — электролит изучена еще далеко недостаточно.

Целью нашего исследования являлось систематическое изучен электрохимического поведения германия без внешней поляризации, п катодной и анодной поляризациях в кислом, нейтральном и щелоче растворах (HCl, KCl, KOH) 1 $N$ концентрации.

## Экспериментальная часть *

Поляризационные измерения проводились в стеклянном прибо аналогичном описанному ранее [12].

Прибор включался в электрическую схему с внешним сопротивлени $2{,}2 \cdot 10^7\ \Omega$. Большое внешнее сопротивление обеспечивало стабильно силы поляризующего тока, так как внутреннее сопротивление ячейки ставляло незначительные доли процента от внешнего.

Для исследования применялся германий $n$-типа с удельным сопро влением $43\,\Omega$ /*см*. Стационарные потенциалы и потенциалы поляризова ных электродов измерялись методом компенсации при помощи вспомо тельного насыщенного каломельного электрода.

Стационарный потенциал и катодная поляризация изучались в атм сфере водорода, полученного электролизом и очищенного на паллад рованном асбесте.

Анодная поляризация велась в атмосфере азота, получаемого хим ческим путем и очищенного от кислорода щелочным раствором пирога лола.

Для изучения катодной и анодной поляризаций применялся мет поляризационных кривых. Во всех опытах сохранялся следующий пор док измерений: вначале определялась величина стационарного потенц ла в токе водорода до момента, когда он приобретал стабильное значен что указывало на отсутствие кислорода воздуха. Установление стациона ного значения потенциала требовало несколько часов. Затем включал

---

* В экспериментах по изучению германия принимали участие Н. З. Андре Т. П. Василевская и Е. Г. Кузьмина.

катодной поляризации. Воспроизводимость результатов катодной ляризации была недостаточной, а поэтому приходилось ставить десятки ытов вместо обычных трех-четырех. Из серии опытов выбирались совпающие между собой. Катодные поляризационные кривые снимались в ервале плотностей тока от $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ до $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ А/$см^2$.

Кривые анодной поляризации снимались в интервале плотностей тока ),5 $\cdot 10^{-6}$ А/$см^2$ до критических для каждого раствора, когда электрод еходил в пассивное состояние.

Следует обратить внимание на то, что критические значения плотной тока, при которых электрод переходит в пассивное состояние, в указанных выше работах не установлены; более того, в них указывается примерно на одинаковые возможности анодного растворения германия в различных электролитах, тогда как это не отвечает действительности.

Таблица 1

| ектролит | pH | Рассчит. | Измер. |
|---|---|---|---|
| HCl | 0 | —0,042 | —0,042 |
| KCl | 7 | —0,336 | —0,330 |
| KOH | 14 | —0,630 | —0,620 |

Стационарные потенциалы германия. Представления о протекании сопряженных электрохимических реакций на поххности однородного металла и применение законов электрохимической етики к саморастворяющимся металлам позволило вывести зависить величин стационарных потенциалов германия от концентрации ионов орода, аналогичную уравнению, полуному Я. М. Колотыркиным [13]:

$$\varphi_{ст} = a + b \lg [H^{\cdot}] = a - b\,pH, \qquad (1)$$

константа $a = -0{,}042$.

Опытные данные и рассчитанные по внению (1) удовлетворительно совпаэт, что видно из таблицы.

Характер установления стационарнопотенциала германия в атмосфере вооода показан на рис. 1.

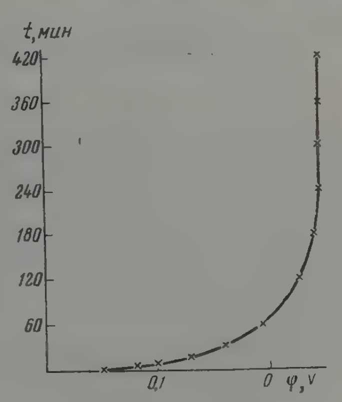


Рис. 1. Установление стационарного потенциала германия в HCl в атмосфере водорода

Стационарные потенциалы германия нейно сдвигаются в положительную стоiy на 0,042 mV при уменьшении pH на ницу.

Величины стационарных потенциалов эт основание утверждать, что саморасэрения германия в этих электролитах актически не происходит. В противном учае мы имели бы стационарные потеналы значительно более отрицательные, чем равновесные потенциалы водода, при которых компенсировалась бы реакция перехода ионов германия в створ разрядом ионов водорода. Это тем более вероятно, если учесть реальо величину перенапряжения выделения водорода на германии. Таким разом единственной реакцией анодного процесса следует считать реако ионизации водорода, которая заменяет анодный процесс растворения рмания. Меньший угол наклона прямой зависимости стационарного поциала от концентрации ионов водорода, чем для водородного электро, указывает на то, что ионизация водорода протекает с заметным перепряжением.

Катодная поляризация. Как вытекает из многочисленх опытных данных, на многих электродах наблюдается линейная зачисимость между величиной перенапряжения и логарифмом плотности

тока, т. е.

$$\eta = a + b \lg i.$$

В указанных электролитах перенапряжение выделения водорода германии находится в полном согласии с теорией замедленного разря так как угол наклона прямого участка кривой равен 0,11—0,12 V.

Участки кривых при малых плотностях тока не подчиняются урав нию Тафеля, что также находится в согласии с ранее известными данны выделения водорода на других катодах, где отмечалось, что перенапря ние увеличивается прямо пропорционально плотности тока, проходящ через электрод.

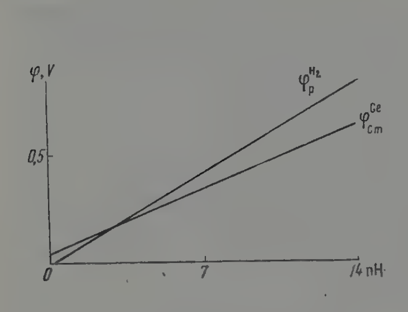



Рис. 2. Стационарные потенциалы германия в зависимости от pH

Рис. 3. Катодная поляризация герма соответственно *1*, *2*, *3*— в HCl, KCl и K

Учет коэффициента $b$ в уравнении Тафеля, полученного из экспе ментальных данных, позволяет рассчитать константу $a$ для германия соляной кислоте для стандартных условий, которая будет равна 1,0 Таким образом германиевый катод характеризуется довольно высо электрохимической поляризацией.

Опытные данные показывают, что перенапряжение в кислых раство растет с увеличением pH. В нейтральном растворе перенапряжение стигает максимального значения и при дальнейшем увеличении pH оп уменьшается.

Перенапряжение при сравнимых плотностях тока ($1 \cdot 10^{-4}$ A/c в растворах HCl, KCl, KOH соответственно равно: 0,56; 0,73 и 0,54 что изображено на рис. 4.

Уравнение перенапряжения для кислой области, учитывающее из нение концентрации ионов водорода, можно представить уравнением

$$\eta = a + 0{,}12 \lg i - 0{,}03 \lg [H^{\cdot}],$$

которое хорошо совпадает с опытными данными.

Катодная поляризация восстанавливает гидроксильную или оксидн пленку по схеме:

$$HO_{+}—Ge(Ge)(Ge)—_{+}OH' + 4e + 4H^{\cdot} \longrightarrow H—Ge(Ge)(Ge)—H + 2H_2O$$

А н о д н а я   п о л я р и з а ц и я. Скорость растворения герма должна быть связана с величиной потенциала электрода экспоненциа ной зависимостью:

$$i_a = Ke^{-\alpha\varphi/RTF}.$$

соотношение не соблюдается, если имеет место пассивация электрода. леднее обстоятельство обнаружено во всех исследованных электро-ах, но при различной критической плотности тока. В цитированных ра-ах отмечено лишь образование барьера напряжения для $n$-германия.

Из кривых рис. 5 следует, что скачко-азное изменение потенциала поляри-иого анода связано с переходом герма- из активного состояния в пассивное; леднее обусловлено резким торможени-анодного процесса ионизации металла едствие образования адсорбционных иных пленок.

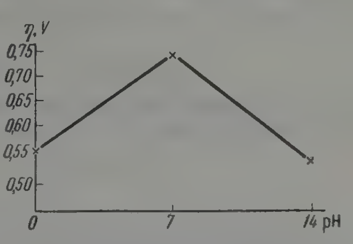



Рис. 4. Перенапряжение выделения водорода на германии в зависимости от pH

В наших опытах при плотности тока, жой к критической, потенциал стано-ся неустойчивым, поэтому потенциал хода германия в пассивное состояние зя было точно установить, так как этом наблюдались так называемые иодические явления» (рис. 5, кривая *5*).

Устойчивость пассивного состояния является характерной для герма- она снижает при последующих опытах критическую плотность тока ного растворения, в то время как катодная поляризация не восстана-вает его до первоначального состояния.

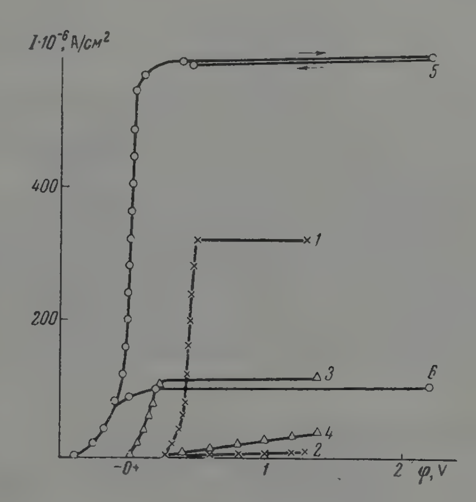



Рис. 5 Анодная поляризация германия соответственно: *1*, *2* — HCl; *3* и *4* — KCl; *5* и *6* — KOH

На рис. 5 даны по две кривые для каждого электролита: одна с макси-ьной критической плотностью тока, отвечающая оптимальному слу- анодного растворения; другая — для случая, когда катодной поляри-ией электрод не полностью восстановлен; остаточная пассивность вы-ает резкое снижение критических плотностей тока. Существование ос-чной пассивности и ее влияние на кинетику растворения германия оминает электрохимическое поведение железа, изученное Б. Н. Каба-ым и С. А. Розенцвейг [14].

Полученный коэффициент наклона прямых $\Delta\varphi/\Delta \lg i$ по анодному раство-ию германия цитированных авторов по сравнению с данными этой работы

отличается, и они соответственно равны 0,12 и 0,15—0,16, что указыв на значительное торможение анодного процесса, вследствие пассивац

Отмечено, что при высоких плотностях тока на поверхности герман вого анода образуется слой окислов белого и оранжевого цвета. Согла гипотезе Йирзы [1] в результате вторичной реакции образуется G (оранжевого цвета) по следующей схеме:

$$Ge + GeO_2 \rightleftarrows 2GeO.$$

По мере увеличения плотности тока увеличивается количество $GeO_2$ поверхности электрода и равновесие смещается в сторону образова GeO.

## Выводы

1. Стационарный потенциал германия изменяется с изменением к центрации ионов водорода линейно; эту зависимость можно выраз уравнением (1).

2. Кинетика выделения водорода на германии находится в полном гласии с теорией замедленного разряда и выражается уравнением Тафе в представлениях Фольмера и Фрумкина.

3. Причина потери активности германиевого электрода заключае в неполном катодном восстановлении фазового окисла $Ge(OH)_2^{2+}$ или G

Поступила
2. III. 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. J. Jirsa, Z. anorgan. Chem., 268, 84, 1952.
2. W. Brattain, C. Garret, Bell. Syst. Tech. J., 34, 129, 1955.
3. D. Turner, J. Electrochem. Soc., 103, 252, 1956.
4. Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 32, 443, 1958
5. H. Gerischer, F. Beck, Z. phys. Chem., 13, 389, 1957.
6. J. B. Flynn, J. Electrochem. Soc., 105, 715, 1958.
7. Е. А. Ефимов, М. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 32, 1967, 195
8. V. R. Erglyi, Mino Green, Nature, 182, 1592, 1958.
9. Mino Green, P. H. Robinson, J. Electrochem. Soc., 106, 259, 1959.
10. W. W. Harvey, H. C. Gates, J. Appl. Phys., 29, 1267, 1958.
11. J. Bardeleben, Z. phys. Chem., 17, 39, 1958.
12. Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, 27, 1344, 1
13. Я. М. Колотыркин, Ж. физ. химии, 25, 1253, 1951.
14. Я. А. Розенцвейг, Б. Н. Кабанов, Ж. физ. химии, 22, 511, 1214, 1

---

## ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF GERMANIUM

*I. V. Borovkov (Leningrad)*

Summary

The electrochemical behavior of germanium has been studied without external larization and on anodic and cathodic polarization in IN acid (HCl), neutral (KCl) alkaline (KOH) solutions. The stationary potentials of germanium have been found change linearly with the concentration of ions in the air in accordance with the equat

$$\varphi_{st} = a + b\lg\ [H'] = a - b\,pH$$

The kinetics of hydrogen evolution on germanium are in complete agreement w the slow discharge theory. During anodic polarization germanium has a tendency passivation. The latter is not eliminated by intensive and prolonged cathodic polar tion. The residual passivation of germanium sharply lowers the critical anodic cur densities in the subsequent runs.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 12

# КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ НА КОБАЛЬТ-АЛЮМОМОЛИБДЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

*И. В. Калечиц и Инь Юань-гень*

В последнее время, в связи с вовлечением в переработку сернистых неф-, быстро развивается процесс гидроочистки [1], в результате которого исходит гидрогенолиз сернистых соединений, снижающих качество нефродуктов; ароматические или олефиновые углеводороды при этом желально сохранить. Разница в скоростях гидрирования ароматических углеородов и гидрогенолиза сернистых соединений достаточно велика, вследие чего подбор катализаторов и условий процесса для селективной гидростки ароматических углеводородов не представляет затруднений [2]. ача гидроочистки продуктов крекинга еще не решена, и ее решение рудняется отсутствием данных по кинетике гидрирования олефинов и рогенолиза тиофена в условиях гидроочистки. Кинетика гидрирования дких олефинов даже в отсутствие сернистых соединений в условиях, зких к промышленным, и на промышленных катализаторах изучалась о.

Описана кинетика гидрирования диизобутилена [3] при сравнительно ком давлении (3 *ата*).

В работе [4] приведены кинетические расчеты гидрирования олефинов катализаторе $WS_2$ — NiS при повышенном давлении 3,7—13,6 *ата*, они не носили характера специального кинетического исследования; олько лишь данные опытов на пилотной установке были обработаны по внению для псевдомономолекулярных реакций, чтобы сравнить коннты скоростей гидрирования олефинов и диолефинов. Поэтому предвлялось интересным изучить кинетику гидрирования олефинов на более распространенном промышленном катализаторе гидроочистки ) —$MoO_3$ — $Al_2O_3$ с тем, чтобы иметь данные для сравнения с кинетикой рогенолиза сернистых соединений.

## Экспериментальная часть

Кобальталюмомолибденовый катализатор содержал 0,8% Со, 0,5% Мо и 5% 2.

Установка для гидрирования под давлением имела обычную конструкцию и состоя- з буферов для хранения водорода, жидкостного насоса, мерников, реактора, отстойов и системы регулировочных вентилей. Реактор выполнен из нержавеющей стали, внутренний диаметр 14,5 *мм*, внешний—50,5 *мм*, высота 350 *мм*. Катализатор помесся в специальные вкладыши из нержавеющей стали. Слой катализатора во вкладыимел отношение высоты к диаметру (4÷5) : 1, что предотвращало проскок вещестмимо катализатора. Высокие линейные скорости за счет применения вкладышей ньшали эффект диффузии. Точность регулировки температуры реактора была , и лишь иногда имели место отклонения до 2°.

Применялись три вида сырья с содержанием 10, 20 и 36% олефинов (I, II, III). рье II представляло собой фракцию $C_7$, выделенную из синтина перегонкой над аллическим натрием. Фракция содержала, по данным спектрального анализа, нормального гептана, 18% нормальных гептенов и 18% малоразветвленных гептаи гептенов. Сырье I получено смешением II с чистым гептаном, сырье III — смеием II с концентратом олефинов, выделенном из II хроматографическим методом.

В ходе опыта определялся показатель преломления гидрогенизата с точностью 0,00001. Если разница показателей преломления почасовых проб была не выше

0,00003, пробы сливались и анализировались. Остаточное количество олефинов оп делялось бромид-броматным методом.

Опыты проведены с катализатором крупностью 29—35 меш. Их результаты и д ные расчета сведены в табл. 1. Подача сырья и водорода пересчитывалась на чи молей в час. Подача водорода включает измеряемое количество отдуваемого водор плюс его потребление, высчитанное по превращению олефинов. По составу сырь катализата рассчитывались парциальные давления компонентов на входе в катали ческую зону и по выходе из нее. Чтобы возможно точнее замерять давление процес

Таблица

**Кинетика гидрирования олефинов над катализатором $CoMoO_4$—$Al_2O_3$**

| Давление, *ата* | Вес катализатора, *г* | Подача сырья, *моль/час* | Подача водорода, *моль/час* | Содержание олефинов, % | | Скорость гидрирования, *моль/час* | Средние парциальные давления, *ата* | | | Скорость гидрирования, моль/ г кат |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | в сырье | в катализате | | $p_u$ | $p$ | $p_H$ | |
| **Температура 250° C** | | | | | | | | | | |
| 9,87 | 8,00 | 0,073 | 0,0549 | 19,09 | 15,69 | 0,00127 | 0,700 | 3,33 | 5,84 | 0,0001 |
| 22,4 | 8,00 | 0,139 | 0,651 | 19,09 | 17,41 | 0,00234 | 0,730 | 3,23 | 18,47 | 0,0002 |
| 22,4 | 8,00 | 0,145 | 0,713 | 19,09 | 16,92 | 0,00315 | 0,683 | 3,12 | 16,62 | 0,0003 |
| 22,4 | 8,00 | 0,168 | 0,875 | 20,39 | 18,67 | 0,00289 | 0,705 | 2,92 | 18,80 | 0,0003 |
| 22,4 | 8,00 | 0,115 | 0,660 | 20,39 | 18,69 | 0,00196 | 0,652 | 2,69 | 19,08 | 0,0002 |
| 48,2 | 0,088 | 0,0424 | 0,416 | 20,20 | 19,98 | 0,0000933 | 0,896 | 3,56 | 43,7 | 0,0010 |
| 48,2 | 8,00 | 0,290 | 3,589 | 20,39 | 16,90 | 0,01012 | 0,672 | 2,93 | 44,6 | 0,0012 |
| 22,4 | 8,00 | 0,250 | 0,920 | 36,01 | 33,32 | 0,00672 | 1,67 | 3,15 | 17,62 | 0,0008 |
| 22,4 | 8,00 | 0,131 | 0,757 | 10,20 | 7,68 | 0,00300 | 0,294 | 3,02 | 19,10 | 0,0004 |
| 22,4 | 8,00 | 0,171 | 1,015 | 10,35 | 8,60 | 0,00299 | 0,307 | 2,94 | 19,18 | 0,0003 |
| 21,7 | 8,00 | 0,0430 | 1,0319 | 10,20 | 8,64 | 0,00671 | 0,690 | 6,64 | 5,38 | 0,0000 |
| **Температура 375° C** | | | | | | | | | | |
| 6,00 | 0,600 | 0,141 | 0,0732 | 20,20 | 18,89 | 0,00185 | 0,774 | 3,18 | 2,04 | 0,0030 |
| 9,87 | 0,088 | 0,134 | 0,165 | 20,20 | 19,24 | 0,00129 | 0,873 | 3,56 | 5,44 | 0,0146 |
| 9,87 | 0,600 | 0,506 | 0,731 | 20,20 | 18,70 | 0,00759 | 0,787 | 3,26 | 5,82 | 0,0126 |
| 9,87 | 0,600 | 0,551 | 0,790 | 20,20 | 18,16 | 0,0112 | 0,782 | 3,30 | 5,80 | 0,0187 |
| 22,4 | 0,088 | 0,165 | 0,918 | 20,20 | 18,23 | 0,00325 | 0,657 | 2,76 | 19,00 | 0,0369 |
| 22,4 | 0,088 | 0,162 | 0,852 | 20,20 | 18,11 | 0,00339 | 0,687 | 2,80 | 18,83 | 0,0385 |
| 48,2 | 0,088 | 0,462 | 5,66 | 20,20 | 18,02 | 0,0101 | 0,696 | 2,95 | 44,6 | 0,1150 |
| 22,4 | 0,088 | 0,226 | 1,22 | 10,20 | 9,19 | 0,00228 | 0,342 | 3,17 | 18,91 | 0,0259 |
| 22,4 | 0,088 | 0,256 | 0,855 | 36,54 | 34,41 | 0,00545 | 1,84 | 3,35 | 17,24 | 0,0619 |
| 37,7 | 0,088 | 0,544 | 0,541 | 10,20 | 9,69 | 0,00278 | 1,88 | 17,05 | 18,80 | 0,0316 |

прецизионные манометры дополнительно градуировались на поверочном прессе. И точность составляла 0,03—0,04 *ата*. Так как глубина реакции была незначительно парциальные давления различались также мало, и за эффективную величину парц ального давления каждого компонента принималось среднее арифметическое парц альных давлений на входе и выходе. Превращение относилось к единице веса катализ тора.

Полученные данные использовались для определения дифференциального кинет ческого уравнения. Обычно дифференциальные кинетические уравнения выводят основе уравнения адсорбции Лэнгмюра, но последнее, как известно, предполагает о нородность поверхности адсорбента и отсутствие сил взаимодействия адсорбированн молекул, что мало вероятно применительно к катализаторам [5]. М.И. Темкин и В. Пыжев [6] вывели степенное уравнение для реакции синтеза аммиака. Степенн уравнения с дробными показателями были предложены для многих реакций, сре которых можно указать на ряд близких к рассматриваемой нами: гидрирование азо на нежелезных катализаторах [7], гидрогенолиз этана [8] и циклопропана [9], синт метанола [10], гидрирование бутена [11]. Применение степенных уравнений удобн для расчетов, так как дает одно выражение, в то время как при выводе уравнений основе уравнения адсорбции Лэнгмюра нужно выбрать все возможные варианты з висимости скорости от парциальных давлений компонентов в разных степенях и опр делить наиболее подходящий, т. е. дающий наименьшие отклонения.

Ниже приводится пример расчета уравнения по данным табл. 1 для 250°.

Если обозначить парциальные давления олефинов, парафинов и водорода соотве ственно $p_u$, $p_s$ и $p_H$, то дифференциальная скорость гидрирования олефинов выразит

нением:

$$v_{\text{u}} = k p_{\text{u}}^{\alpha} p_{\text{s}}^{\beta} p_{\text{H}}^{\gamma}, \tag{1}$$

$k$ — константа скорости реакции, а $\alpha$, $\beta$ и $\gamma$ — искомые показатели степени. Логарифмирование (1) дает

$$\lg v_{\text{u}} = \alpha \lg p_{\text{u}} + \beta \lg p_{\text{s}} + \gamma \lg p_{\text{H}} + \delta, \tag{2}$$

$\delta = \lg k$.

Используя экспериментальные величины $v_{\text{u}}$, $p_{\text{u}}$, $p_{\text{s}}$ и $p_{\text{H}}$ (табл. 1), вычисляют их рифмы и по методу наименьших квадратов составляют уравнения:

$$11\delta - 2{,}000\alpha + 5{,}706\beta + 13{,}687\gamma = -37{,}629; \tag{3}$$

$$-2{,}000\delta + 0{,}7821\alpha - 1{,}007\beta - 2{,}478\gamma = 7{,}007; \tag{4}$$

$$+5{,}706\delta - 1{,}007\alpha + 3{,}702\beta + 6{,}925\gamma = 19{,}721, \tag{5}$$

$$13{,}687\delta - 2{,}478\alpha + 6{,}925\beta + 17{,}809\gamma = -54{,}924. \tag{6}$$

Совместное решение уравнений (3) — (6) дает численные значения величины $0{,}393$, $\beta = -0{,}312$, $\gamma = 1{,}024$ и $\delta = -4{,}4614$. Таким образом, искомое дифнциальное уравнение гидрирования олефинов при 250° имеет вид:

$$v_{\text{u}} = 3{,}46 \cdot 10^{-5} p_{\text{u}}^{0,39} p_{\text{H}}^{1,02} / p_{\text{s}}^{0,31}. \tag{7}$$

ние относительные погрешности величины предэкспоненциального члена уравне-($k$) составили 23,4% при 250° и 15,0% при 375° С. Эти погрешности не больше обычриводимых в литературе [12].

Для определения зависимости скорости реакции от температуры и вычисления гии активации были проведены опыты при разных температурах и при равном м давлении 22,4 *ата*. Дифференциальная скорость гидрирования вычислялась же, как выше. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

**лияние температуры на скорость гидрирования олефинов над катализатором $CoMoO_4—Al_2O_3$**

| ° | Вес катализатора, *г* | Подача сырья, *моль/час* | Подача водорода, *моль/час* | % олефинов | | Парциальные давления, *ата* | | | Скорость гидрирования, $v_{\text{u}}$ *моль/час/г* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | в сырье | в катализате | $p_{\text{u}}$ | $p_{\text{s}}$ | $p_{\text{H}}$ | |
| 5 | 0,088 | 1,183 | 6,23 | 20,20 | 17,85 | 0,682 | 2,90 | 18,84 | 0,316 |
| 5 | 0,088 | 0,430 | 2,18 | 20,20 | 17,85 | 0,702 | 3,00 | 18,72 | 0,115 |
| 5 | 0,088 | 0,395 | 2,23 | 20,20 | 17,34 | 0,634 | 2,75 | 19,05 | 0,128 |
| 4 | 0,088 | 0,165 | 0,918 | 20,20 | 18,23 | 0,657 | 2,76 | 19,00 | 0,0369 |
| 5 | 0,088 | 0,162 | 0,852 | 20,20 | 18,11 | 0,687 | 2,80 | 18,83 | 0,0385 |
| 0 | 0,088 | 0,104 | 0,561 | 20,20 | 19,36 | 0,693 | 2,82 | 18,91 | 0,00993 |
| 0 | 0,600 | 0,430 | 2,21 | 20,20 | 18,83 | 0,713 | 2,94 | 18,76 | 0,00982 |
| 0 | 0,600 | 0,0403 | 0,183 | 20,20 | 16,09 | 0,733 | 3,33 | 18,36 | 0,00277 |
| 0 | 8,00 | 0,648 | 3,37 | 19,09 | 16,37 | 0,642 | 2,98 | 18,80 | 0,00220 |
| 0 | 8,00 | 0,139 | 0,651 | 19,09 | 17,41 | 0,730 | 3,23 | 18,47 | 0,000292 |
| 0 | 8,00 | 0,145 | 0,713 | 19,09 | 16,92 | 0,683 | 3,12 | 18,62 | 0,000394 |
| 0 | 8,00 | 0,168 | 1,043 | 20,39 | 18,67 | 0,705 | 2,92 | 18,82 | 0,000361 |
| 0 | 8,00 | 0,115 | 0,775 | 20,39 | 18,69 | 0,652 | 2,69 | 19,08 | 0,000244 |

Известно, что при каталитических реакциях на пористых катализаторах кинетиие закономерности могут в той или иной степени искажаться затрудненностью дифи вещества в порах. Со времени первых работ по диффузионной кинетике Я. Б. довича [13] и Е. В. Тиле [14] разработано много методов оценки роли диффузии например, обобщающие работы [15—17]).

Мы для оценки роли диффузии воспользовались простыми расчетными методами, щенными в статье Вейца и Пратера [17].

Формула для вычисления модуля диффузии

$$\varphi = \frac{\rho^3}{D^* c V} \frac{dn}{dt}. \tag{8}$$

$\rho$ — радиус частиц катализатора; $D^*$ — эффективный коэффициент диффузии реаующего вещества; $c$ — концентрация; $V$ — объем катализатора; $dn/dt$ —скорость

реакции; в нашем случае может быть записана:

$$\varphi = \frac{\rho^2 RT}{D^* p} vd,$$

где ρ — универсальная газовая константа; $T$ — абсолютная температура; $d$ — пл ность катализатора, $p$ — парциальное давление.

Подставляя в (9) выражение эффективного коэффициента диффузии олефино

$$D^*_{u} = D^*_{н} \frac{1}{p} \left(\frac{M_{н}}{M_{u}}\right)^{1/2} \left(\frac{T}{298}\right)^{3/2}, \qquad ($$

получаем расчетную формулу:

$$\varphi = \frac{\rho^2 R}{D^*_{н}} \left(\frac{M_{u}}{M_{н}}\right)^{1/2} \left(\frac{298}{T}\right)^{1/2} dv_{u} 298. \qquad ($$

Так, например, для случая гидрирования олефинов при 375° (табл. 1) $D^*_{н} = 0{,}0062$ с */сек*, ρ = 0,0309 *см*; $M_{u} = 98$; $v_{u} = 0{,}0369$ *моль/час·г*; $T = 648°$ K, $d = 0.75$ *г/см*². По ставляя эти величины в формулу (11), получаем φ = 0,137. По графику, приведенно Вейцем и Пратером [17], этой величине соответствует фактор диффузии η = 1,0, т. в данном случае диффузия не влияет на скорость реакции, процесс протекает в кине ческой области. В приведенном примере эффективный коэффициент диффузии олс нов вычислялся из предположения обычной диффузии. Носитель катализатора — ок алюминия — имеет средний радиус пор 40 Å. Используя приближенную форму Уилера [18], можно рассчитать, что свободный пробег молекул в пределах примен ных нами давлений составит от 20 до 160 Å, т. е. наряду с обычной диффузией мо иметь место и кнудсеновская диффузия. В этом случае величина φ для рассмотренно примера возрастает до 0,455, но ей также соответствует фактор диффузии η = 1,0

В отдельных случаях, для проверки расчетного метода, фактор диффузии η выч лялся по методу треугольника, также описанному в статье Вейца и Пратера [1

## Обсуждение результатов

Обработка данных табл. 1 дает следующие дифференциальные ур нения скорости гидрирования олефинов, не осложненного присутстви тиофена:

$$v_{u} = 3{,}46 \cdot 10^{-5} p_{u}^{0,39} p_{н}^{1,02} / p_{s}^{0.31} \quad (250°);$$

$$v_{u} = 4{,}0 \cdot 10^{-3} p_{u}^{0,60} p_{н}^{1,06} / p_{s}^{0.49} \quad (375°), \qquad ($$

Сравнение этих формул показывает, что парциальное давление парафи оказывает влияние на скорость гидрирования. Влияние парциальн давлений компонентов существенно различно при низких и высоких т пературах. Влияние температуры на скорость реакции по данным табл. выражено графически на рисунке. Соединение всех точек прямой лини дает некоторый разброс, который устраняется, если допустить излом п 290° (пунктирная линия). Прямолинейная зависимость величины lg от величины, обратных температуре позволяет вычислить энергии акти ции на основе уравнения Аррениуса. Если в уравнении Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT}, \qquad ($$

подставить $k$ из уравнения $v = kf(p)$, получим

$$v = k_0 f(p) e^{-E/RT}. \qquad ($$

Так как в наших опытах величина $p$ не менялась, можно принять $k_0 f(p)$ $= v_0$ и получить

$$v = v_0 e^{-E/RT} \qquad ($$

или

$$\lg v = \lg v_0 - \frac{E}{4{,}576 \cdot T}. \qquad ($$

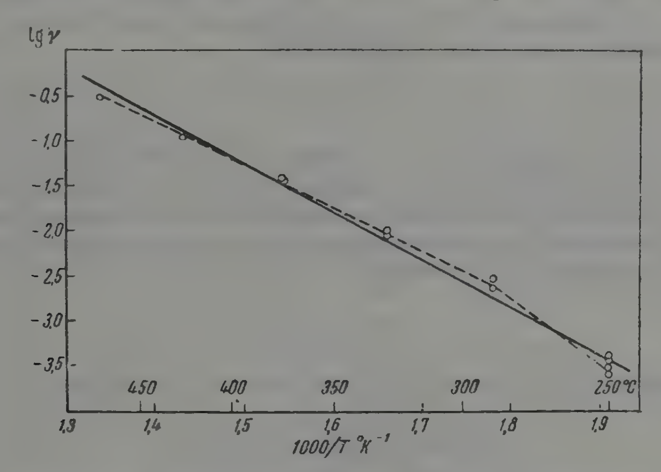
Если не принимать во внимание излом, то уравнение (16) принимает в (от 250 до 475°C):

$$\lg v_{u} = 6{,}833 - \frac{5376}{T}, \qquad ($$

величина кажущейся энергии активации составляет 24,5 *ккал/моль*. Для участка после излома (от 290 до 475°С) зависимость скорости от мпературы выражается уравнением:

$$\lg v = 6{,}027 - \frac{4849}{T}, \tag{18}$$

кажущаяся энергия активации 22,2 *ккал/моль*. Уравнение (18) дает гоздо меньшие отклонения от экспериментальных величин, чем уравнение 7). Наличие излома в графике $\lg v = f\,(1/T)$ указывает либо на появлеие диффузионных ограничений, либо на некоторое изменение порядка




Зависимость скорости гидрирования олефинов от температуры

еакции. Первая причина маловероятна, так как для 375° фактор диффуии $\eta = 1{,}00$, вторая более вероятна и согласуется с изменением показаелей степеней в кинетических уравнениях (7) и (12).

В работе [3], на основе изучения кинетики гидрирования диизобутилеа на таблетированном (3,2 × 3,2 *мм*) никелевом катализаторе, было поучено кинетическое уравнение из уравнения адсорбции Лэнгмюра. Уэлер [12] пересчитал данные авторов [3] и получил уравнения, в которые не ходит $p_s$.

Интересно отметить, что, пересчитав данные [3] описанным выше меодом, мы получили уравнения:

$$v_u = 1{,}73 \cdot 10^{-2} p_u^{0,47} p_H^{0,60} / p_s^{0,24} \quad (206°); \tag{19}$$

$$v_u = 2{,}32 \cdot 10^{-2} p_u^{0,48} p_H^{0,70} / p_s^{0,18} \quad (275°); \tag{20}$$

$$v_u = 2{,}24 \cdot 10^{-2} p_u^{0,50} p_H^{0,77} / p_s^{0,02}. \quad (325°). \tag{21}$$

Этот пересчет показывает, что только при 325° парциальное давление проукта реакции не влияет на скорость процесса. Сравнивая уравнения (19), 20) и (21) с уравнениями (7) и (12) можно отметить аналогию, они разлиаются лишь показателями степени. Однако авторы работы [3] не учитыали влияния диффузии. Расчет $\varphi$ по их данным дал величину 3,92, что соответствует фактору диффузии 0,72. Известно, что диффузия обычно онижает порядок реакции [17], чем и можно объяснить малое влияние $p_s$ в формулах (19) — (21).

Используя метод Квана [8] и вычисленные нами уравнения скоростей еакции, можно сделать некоторые предположения о механизме процесса.

По Квану [8], если из элементарных стадий процесса

$$A \rightarrow A^*; \quad (2$$

$$A^* + D \rightarrow B^*; \quad (2$$

$$B^* \rightarrow B, \quad (2$$

где знак звездочка (*) означает хемосорбированное состояние, стадия (2 является контролирующей, то суммарная скорость реакции выражает уравнением:

$$-\frac{dp_A}{dt} = kp_A\theta^{-\alpha} \quad (2$$

где $\alpha$ и $k$ — константы, а $\theta$ — часть поверхности, занятая молекулами

По уравнению адсорбции Фрейндлиха

$$\theta_A = \left(\frac{p_e}{p_s}\right)^{1/n}, \quad (2$$

где $p_s$ и $n$ — константы, а $p_e$ — эффективное парциальное давление Так как стадия (23) протекает быстрее (22), $p_A$ и концентрация хем сорбированного A на поверхности катализатора не достигают равновеси Поэтому константа равновесия стадии (23) выражается формулой, в к торой $p_A$ должно быть заменено $p_e$:

$$k' = \frac{p_B}{p_e p_D}. \quad (2$$

Исключая из формул (25)—(27) величины $\theta$ и $p_e$, получаем

$$-\frac{dp_A}{dt} = kp_A\left(\frac{p_D}{p_B}\right)^{\alpha/n}(p_s - k')^{\alpha/n} \quad (2$$

или, объединяя коэффициенты,

$$-\frac{dp_A}{dt} = k''p_A\left(\frac{p_D}{p_B}\right)^{\alpha/n} \quad (2$$

Сравнивая формулу (29) с нашими уравнениями (7) и (12), нетрудно метить их аналогию, если A, B, D соответственно обозначают водород, рафин и олефин. Отсюда следует вывод, что контролирующей ступен гидрирования олефинов является хемосорбция водорода. Это легко поня так как обычно наблюдается, что олефины адсорбируются гораздо ле водорода и препятствуют его адсорбции и хемосорбции.

В нашем случае величина $\alpha/n$ возрастает с 0,35 при 250° до 0,55 п 375°, что указывает на то, что скорость хемосорбции водорода возраст с температурой быстрее, чем скорость десорбции.

Таким образом, гидрирование олефинов можно представить себе с гающимся из следующих элементарных актов:

$$H_2 \rightarrow 2H^*; \quad (3$$

$$C_7H^*_{14^*} + H^* \rightarrow C_3H^*_{15}; \quad (3$$

$$C_7H^*_{15} + H_2\,(\text{или } H^*) \rightarrow C_7H_{16}\,(+H^*). \quad (3$$

Две звездочки у $C_7H_{14}$ обозначают дублетную хемосорбцию олефина.

## Выводы

1. Изучена кинетика гидрирования олефинов на катализаторе CoMoO $Al_2O_3$. Показано, что в области температур 250—375° скорость реак описывается уравнением

$$v_u = kp_н\left(\frac{p_u}{p_s}\right)^n,$$

де $n$ — дробная величина, составляющая 0,35 при 250° и 0,55 при 375°. нергия активации гидрирования олефинов составляет 22,2 *ккал/моль* области 290—475°.

2. На основе анализа кинетических закономерностей высказано предположение о механизме реакции гидрирования олефинов, по которому онтролирующим этапом является хемосорбция водорода.

Восточно-сибирский филиал АН СССР
Иркутск
Академия наук Китайской
Народной республики
Институт нефти, г. Дальний

Поступила
6. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. McKinley, Catalysis, 5, 405, edit. P. H. Emmett, Reinhold, Publ. Co, N. Y., 1957.
2. И. В. Калечиц, Инь Юань-гень, Тр. Вост. Сиб. фил. АН СССР. Серия хим., вып. 26, 108, 1959.
3. J. L. Tschernitz, J. L. Bornstein, R. B. Beckmann, O. A. Hougen, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 42, 883, 1946.
4. E. I. Hoffman, E. W. Lewis, E. F. Wadley, Industr. Engng. Chem., 49, 656, 1957.
5. М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, 6, 54, 1949.
6. М. И. Темкин, В. И. Пыжов, Ж. физ. химии, 13, 851, 1939.
7. О. Ф. Шеглов, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, Докл. АН СССР, 105, 123, 1955.
8. T. Kwan, J. Phys. Chem., 60, 1033, 1956.
9. J. E. Benson, T. Kwan, J. Phys. Chem., 60, 1601, 1956.
10. В. И. Чередниченко, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 31, 1072, 1957.
11. Г. Д. Любарский, С. К. Ермакова, С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 31, 1492, 1957.
12. S. Weller, J. Amer. Inst. Chem. Eng., 2, 59, 1956.
13. Я. Б. Зельдович, Ж. физ. химии, 13, 163, 1939.
14. E. W. Thiele, Industr. Engn. Chem., 31, 916, 1939.
15. Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа, 6, 404, 1949.
16. В. А. Ройтер, Хим. наука и пром-сть, 2, 210, 1957.
17. P. B. Weisz, C. D. Prater, Advances Catal. 144, 1954.
18. Э. Уилер. Катализ, Вопросы теории и методы исследования, ИИЛ, М., 1955, стр. 497.

---

## KINETICS OF OLEFIN HYDROGENATION OVER A COBALT ALUMOMOLYBDENATE CATALYST

*I. V. Kalechits* and *In Yuen-gen* (*Irkutsk*)

Summary

The rate of hydrogenation of $C_7$ fraction of olefins over a $CoMoO_4$-$Al_2O_3$ catalyst within the temperature limits 250—375° has been shown to be described by the equation

$$r = K \cdot P_{H} \left(\frac{P_u}{P_s}\right)^n,$$

where n is a fractional number (0.35 and 0.55 at 250 and 375°, respectively). According to Kwan's concept this type of equation is in agreement with the mechanism in which the slowest stage of reaction is chemisorption of hydrogen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ *н*-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Н. А. Нечитайло, А. В. Топчиев, Л. М. Розенберг и Е. М. Терентьева*

Твердые нефтяные парафины являются очень сложными многоком понентными системами. Главную часть их составляют нормальные длинно цепочечные алканы от $C_{17}H_{36}$ и выше, в меньшем количестве находятс разветвленные углеводороды и циклические соединения с длинным боковыми цепями [1—5].

Одной из основных трудностей разделения нефтяных углеводородо как и вообще многокомпонентных смесей, является то, что входящие их состав компоненты образуют разнообразные сложные системы, преим щественно с твердыми растворами. Изучение основных закономерносте поведения смесей индивидуальных углеводородов позволяет, во-первы отыскивать пути разделения нефтяных углеводородов и, во-вторых, оцен вать степень чистоты препаратов как синтезированных, так и выделенны из нефтяных фракций.

Знание диаграмм состояния двойных систем также важно при иде тификации соединений, выделенных из узких нефтяных фракций, так ка последние весьма часто являются двойными смесями углеводородов.

До настоящего времени, согласно литературным данным, изучало довольно большое число систем *н*-парафинов, причем, главным образо системы, состоящие из углеводородов с цепями, содержащими от 7 д 16 атомов углерода [6—10].

Систем парафинов с более длинными цепями к началу нашей работ в 1956 г. было изучено сравнительно немного [11—14], и литературны материал по системам *н*-алканов с длинными цепями не охватывал все совокупности компонентов, входящих в состав твердых нефтяных п рафинов.

Значительная часть литературных данных, к сожалению, нескольк обесценивается тем, что исследования диаграмм состояния носили случа ный характер. В некоторых случаях отсутствие дифференциальной запис в термическом анализе не позволило авторам обнаружить целый ряд ос бенностей фазовых переходов при изменении температуры и концентраци

Нами было изучено термическим и микроструктурным методами в семь диаграмм состояния систем *н*-парафинов: $C_{30}$ — $C_{32}$, $C_{30}$—$C_{34}$, $C_{30}$ $C_{36}$, $C_{26}$ — $C_{30}$, $C_{22}$ — $C_{30}$, $C_{20}$ — $C_{30}$, $C_{22}$ — $C_{26}$, $C_{18}$ — $C_{20}$.

Выбор для исследования именно данных систем определялся следующим соображениями: а) перечисленные системы ранее не изучались; б) различи компонентов систем по структуре, соотношению длин цепей и характер фазовых превращений в твердом состоянии позволяло выяснить влиян этих факторов на тип диаграмм состояния.

В е щ е с т в а  и  м е т о д ы. Специально для данной работы были синтезир ваны по Кольбе [15] и Вюрцу [16] следующие *н*-парафины: октадекан $C_{18}H_{38}$, эйкоз $C_{20}H_{42}$, докозан $C_{22}H_{46}$, гексакозан $C_{26}H_{54}$, триаконтан $C_{30}H_{62}$, дотриаконтан $C_{32}H$ тетратриаконтан $C_{34}H_{70}$ и гексатриаконтан $C_{36}H_{74}$. Синтезированные углеводород очищались многократной перекристаллизацией из ряда растворителей. Конечн продукт перекристаллизовывался из этилового спирта. Кривые нагревания и охлажд

и записывались при помощи автоматического фоторегистрирующего пирометра рнакова. Применялась дифференциальная платино-золото-палладиевая термопара. веска при записи составляла 0,05 г. Для наблюдения микроструктуры препаратов пользовался поляризационный микроскоп с нагревательным столиком [17].

Известно, что все *н*-парафины с длинными цепями обладают полиморфизмом 3—21]. Высшие парафины, от $C_{28}$ и выше, находятся при комнатной температуре моноклинной модификации, которая при нагревании переходит в гексагональную. леводороды, содержащие 24 и меньшее число углеродных атомов в цепи, кристалзуются в обычных условиях в триклинной форме, которая при нагревании также реходит в гексагональную.

Низкотемпературные модификации обозначаются обычно буквой β, высокотемратурные — α. По данным ряда авторов [12, 21] $C_{26}H_{54}$ может быть при комнатной мпературе как в моноклинной, так и в триклинной модификациях, в зависимости, -видимому, от условий получения. Переход из низкотемпературной β-модификации α-форме у $C_{22}$, $C_{24}$, $C_{26}$ и т. д. является обратимым процессом, т. е. данные углевододы обладают энантиотропными полиморфными формами.

В литературе есть указания, что абсолютно чистые углеводороды $C_{16}$, $C_{18}$ и $C_{20}$ обладают полиморфизмом [14, 21], но незначительные примеси вызывают у них поление монотропных полиморфных превращений.

По кривым нагревания были определены температуры фазовых переходов синтерованных нами *н*-парафинов.

Весьма близкое совпадение приведенных выше температур плавления и, в особенсти, температур полиморфных превращений с литературными данными (за исклюпием $C_{26}$) свидетельствует о достаточно высокой степени чистоты углеводородов.

Были сняты также дебаеграммы синтезированных парафинов при комнатной температуре. Для $C_{18}$, $C_{20}$ и $C_{22}$ была зафиксирована триклинная структура; для $C_{28}$, $C_{30}$, $C_{32}$, $C_{34}$ и $C_{36}$ — моноклинная. На рентгенограмме $C_{26}$ отмечались интенсивные флексы, характерные для моноклинной формы, и значительно менее четкие линии, исущие триклинной модификации.

Таблица 1

**Температуры фазовых переходов синтезированных углеводородов**

| н-Парафин | Температура, °C | | н-Парафин | Температура, °C | |
|---|---|---|---|---|---|
| | плавления | полиморфн. превращ. | | плавления | полиморфн. превращ. |
| $C_{18}$ | 28,0 | — | $C_{30}$ | 66,2 | 59,0 |
| $C_{20}$ | 37,5 | — | $C_{32}$ | 69,5 | 64,0 |
| $C_{22}$ | 44,0 | 41,0 | $C_{34}$ | 73,0 | 68,9 |
| $C_{26}$ | 56,5 | 48,5 | $C_{36}$ | 74,0 | 73,0 |

Этот факт может быть обусловлен следующими причинами. Возможно, что синтерованный нами углеводород $C_{26}H_{54}$, встречающийся, как указано выше в моноинной и триклинной структурах, был получен нами в виде смеси обеих форм, преобладанием моноклинной модификации, которая, вероятно, для него более харакрна. Не исключено, что миристиновая кислота, использованная нами в электросинзе для получения $C_{26}$, несмотря на многократную очистку, содержала некоторое личество примеси лауриновой кислоты, давшей в конечном продукте углеводород $C_{24}$, обладающий триклинной структурой.

## Экспериментальная часть

Системы: $C_{30}$ — $C_{32}$, $C_{30}$ — $C_{34}$, $C_{30}$ — $C_{36}$. На рис. 1, 2, 3 представены диаграммы состояния данных систем. Числовые значения температур азовых переходов, по которым построены диаграммы, были нами ранее публикованы [22, 23]*. Во всех системах образуются непрерывные тверые растворы. При охлаждении расплава, выделяющиеся кристаллы -формы) образуют серию непрерывных твердых растворов, соответствено обозначаемых как α-твердый раствор. При понижении температуры,

* В настоящей статье таблицы температур фазовых переходов даны только для стем, результаты анализа которых мы ранее не публиковали. Для систем $C_{30}$ — $C_{32}$, $C_{30}$ — $C_{34}$, $C_{30}$ — $C_{36}$ и $C_{20}$ — $C_{30}$ см. список литературы, ссылки [22 и 23].

вследствие полиморфизма компонентов, α-твердый раствор переходит в прерывный твердый раствор, образованный β-модификациями, котор устойчивы при более низких температурах.

При дальнейшем охлаждении β-твердый раствор не изменяется. Так образом, все три системы с непрерывными твердыми растворами, к торые претерпевают в твердом состоянии I тип превращений по Ро бому.

Система $C_{30}$ — $C_{20}$. Система является эвтектической (рис. Как мы уже выше указывали, углеводороды $C_{20}$ и $C_{30}$ обладают различны

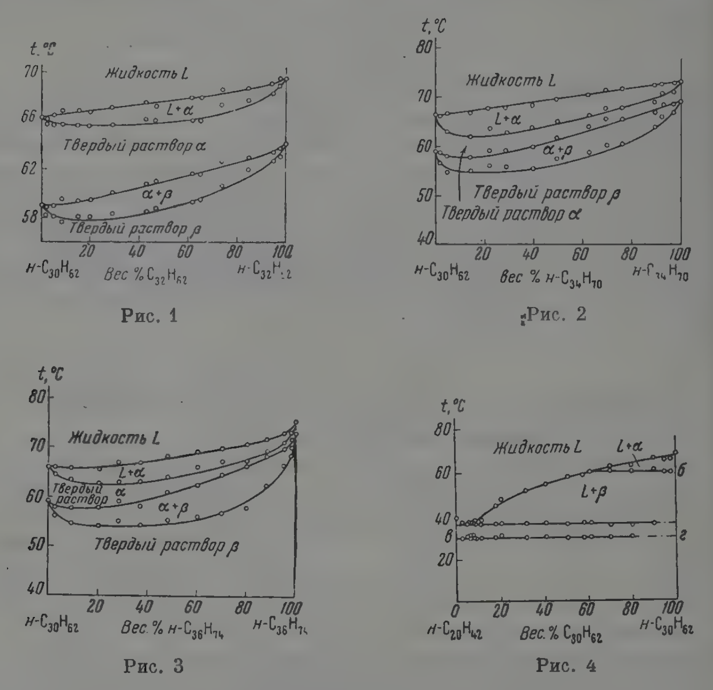



Рис. 1. Диаграмма состояния системы $н\text{-}C_{30}H_{62}$ — $н\text{-}C_{32}H_{66}$

Рис. 2. Диаграмма состояния системы $н\text{-}C_{30}H_{62}$ — $н\text{-}C_{34}H_{70}$

Рис. 3. Диаграмма состояния системы $н\text{-}C_{30}H_{62}$ — $н\text{-}C_{36}H_{74}$

Рис. 4. Диаграмма состояния системы $н\text{-}C_{20}H_{42}$ — $н\text{-}C_{30}H_{62}$; *а* — *б* — обратимое полиморфное превращение $н\text{-}C_{30}H_{62}$; *в* — *г* — необратимое превращение $н\text{-}C_{20}H_{42}$ (наблюдается только при охлаждении)

типами полиморфизма. Во всех смесях, содержащих от 61,0 до 10 триаконтана, на кривых нагревания и охлаждения четко отмечался фект, соответствующий полиморфному превращению избыточного триак тана (линия *аб*). Почти во всей области концентраций (кроме смесей, держащих 95,0 и 98,0% триаконтана) на термограммах наблюдался фект, соответствующий кристаллизации и плавлению эвтектики.

При температуре 29—30°, т. е. ниже температуры кристаллиза эвтектики, на термограммах отмечается экзотермический эффект перех метастабильной α-модификации эйкозана в стабильную β-форму ния *вг*).

Состав эвтектики *E*: 93 вес.% эйкозана и 7,0 вес.% триаконтана

Система $C_{22}$ — $C_{30}$. Система эвтектического типа (рис. 5). Темпе-
туры фазовых переходов по результатам термического анализа даны в
бл. 2.

Таблица 2

**Результаты термического анализа системы $C_{22}H_{42}$—$C_{30}H_{62}$**
(по кривым нагревания)

| Вес. % $C_{30}$ | Температура, °С | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Переход в твердом состоянии | Полиморфное превращение $C_{22}$ | Плавление эвтектики | Полиморфное превращение $C_{30}$ | Плавление кристаллов избыточного компонента |
| 1,5 | — | 41,1 | 44,0 | | |
| 5,0 | | 40,1 | 43,5 | | |
| 8,0 | | 40,0 | 43,5 | | |
| 10,0 | 30,9 | 40,2 | 43,2 | | |
| 12,0 | 30,4 | 40,2 | 43,8 | | |
| 13,0 | 31,0 | 40,0 | 43,9 | | |
| 14,0 | 31,0 | 40,0 | 43,6 | | |
| 15,0 | 30,2 | 39,8 | 43,7 | | |
| 17,0 | 30,5 | 40,3 | 43,5 | | 45,0 |
| 18,0 | 31,0 | 39,3 | 43,5 | | 45,2 |
| 20,0 | 30,6 | 40,7 | 43,7 | | 46,5 |
| 25,0 | 30,6 | 40,5 | 43,5 | | 47,2 |
| 30,0 | 30,0 | 40,4 | 44,0 | | 50,9 |
| 40,0 | 30,0 | 39,2 | 44,5 | | 52,3 |
| 50,0 | 30,2 | | 45,0 | | 56,3 |
| 53,0 | 30,2 | | 45,0 | | 56,5 |
| 55,0 | 30,1 | | 44,8 | 56,7 | 57,0 |
| 60,0 | 30,2 | | 44,0 | 56,6 | 58,0 |
| 70,0 | 30,5 | | 44,6 | 57,6 | 60,1 |
| 80,0 | | | 44,8 | 57,6 | 62,2 |
| 90,0 | | | 44,2 | 57,6 | 63,8 |
| 95,0 | | | 44,2 | 57,5 | 64,0 |
| 98,0 | | | 44,3 | 57,4 | 65,4 |

иния *аб*, так же как в системе $C_{20}$ — $C_{30}$ соответствует энантиотропному
ревращению триаконтана. Эвтектика *E* образована α-модификацией до-

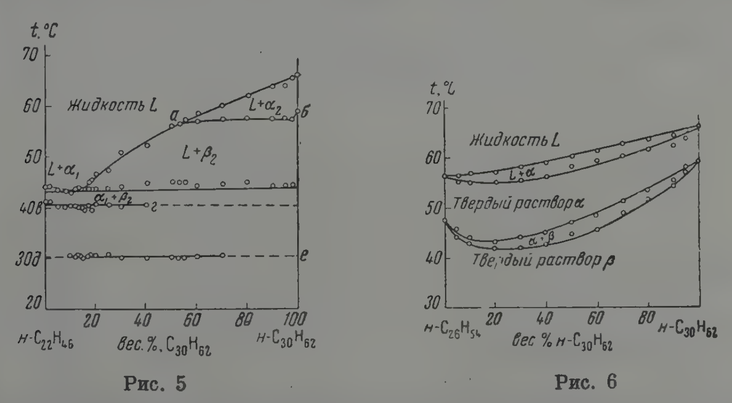



Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Диаграмма состояния системы *н*-$C_{22}H_{46}$ — *н*-$C_{30}H_{62}$; *а* — *б* — обратимое полиморфное превращение *н*-$C_{30}H_{62}$; *в* — *г* — обратимое полиморфное превращение *н*-$C_{22}H_{46}$; *д* — *е* — фазовый переход в твердом состоянии

Рис. 6. Диаграмма состояния системы *н*-$C_{26}H_{54}$ — *н*-$C_{30}H_{62}$

озана и β-формой триаконтана. Эвтектическая температура лежит при
3—44°. Состав эвтектики — 86, 5 вес.% докозана и 13,5 вес.% триакон-
ана. При температуре около 40° на кривых нагревания и охлаждения

смесей, содержащих от 40 и выше процентов докозана имеется эффе сопутствующий переходу α-формы докозана в β-модификацию (лин *вг* на рис. 5). При температуре 30,5° отмечался обратимый эффект, приро которого мы не установили.

С и с т е м а $C_{26}$ — $C_{30}$. Система с непрерывными рядами твердых ра творов (рис. 6 и табл. 3).

Таблица 3

**Результаты термического анализа системы $C_{26}H_{54}$—$C_{30}H_{62}$**
(по кривым охлаждения)

| Вес. % $C_{30}$ | Температура кристаллизации, °С | | Температура превращения, °С | |
|---|---|---|---|---|
| | начало | конец | начало | конец |
| 5,0 | 56,2 | 55,0 | 45,6 | 44,3 |
| 10,0 | 56,9 | 55,3 | 44,1 | 42,9 |
| 20,0 | 57,1 | 55,1 | 43,2 | 42,2 |
| 30,0 | 58,1 | 55,5 | 44,1 | 42,0 |
| 40,0 | 58,9 | 56,0 | 45,0 | 42,5 |
| 50,0 | 60,1 | 58,0 | 47,1 | 44,8 |
| 60,0 | 61,1 | 59,0 | 48,2 | 45,5 |
| 70,0 | 62,5 | 60,5 | 51,0 | 48,8 |
| 80,0 | 63,1 | 61,4 | 53,2 | 51,5 |
| 90,0 | 64,2 | 62,5 | 55,2 | 54,1 |
| 95,0 | 65,0 | 63,5 | 57,8 | 57,0 |

Вид линий фазового перехода в твердом состоянии допускает суп ствование минимума, лежащего вблизи 10% $C_{30}$. Однако вопрос о суще вовании минимума нами не уточнялся.

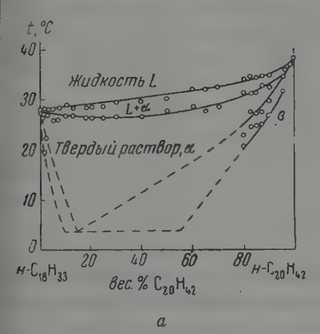
С и с т е м а $C_{18}$ — $C_{20}$. Диаграмма состояния этой системы приведе на рис. 7. Результаты термического анализа помещены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты термического анализа системы $C_{18}H_{38}$—$C_{20}H_{42}$**

| Вес. % $C_{20}$ | Температура, °С | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Превращение в твердой фазе | | Плавление | |
| | начало | конец | начало | конец |
| 1,5 | 19,8 | 22,9 | 26,5 | 28,1 |
| 3,0 | 4,3 | | 26,8 | 28,3 |
| 5,0 | 4,3 | | 26,0 | 28,3 |
| 7,0 | 4,4 | | 26,2 | 28,0 |
| 10,0 | 3,9 | | 27,0 | 28,5 |
| 13,0 | 3,0 | | 26,8 | 28,5 |
| 18,0 | 2,9 | | 26,5 | 28,4 |
| 20,0 | 2,9 | | 26,3 | 28,8 |
| 25,0 | 2,5 | | 26,4 | 28,8 |
| 30,0 | 2,5 | | 26,8 | 29,5 |
| 40,0 | 2,8 | | 26,9 | 29,5 |
| 50,0 | 3,4 | | 27,5 | 30,0 |
| 60,0 | 8,6 | | 28,5 | 32,0 |
| 65,0 | 8,8 | | 27,7 | 32,0 |
| 70,0 | | | 28,5 | 32,3 |
| 80,0 | 20,4 | 22,09 | 31,0 | 33,7 |
| 83,0 | 22,4 | 27,8 | 31,2 | 34,4 |
| 85,0 | 24,8 | 26,9 | 31,2 | 34,2 |
| 87,0 | 25,0 | 27,3 | 32,6 | 34,4 |
| 90,0 | 26,6 | 29,4 | 32,2 | 34,5 |
| 96,0 | 31,5 | 34,5 | | 35,3 |
| 98,0 | — | — | | 36,4 |

Так как оба компонента в индивидуальном состоянии не обладают поморфизмом, то из расплава при охлаждении выделяются устойчивые подификации. Однако в присутствии друг друга $C_{18}$ и $C_{20}$ образуют метабильные α-модификации, причем эти фазы настолько «стабилизируются» 2], что образованный ими твердый раствор существует в широкой обсти концентраций и температур. Следует отметить, что существование омежуточной узкой области трехфазного равновесия вблизи ординат стых компонентов экспериментально очень трудно обнаружить. Фазовые



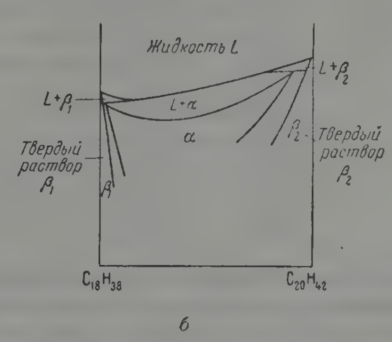




Рис. 7. *а* — диаграмма состояния системы — *н*-$C_{18}H_{38}$ — *н*-$C_{20}H_{42}$; *б* — схематическое изображение фазовых равновесий в системе *н*-$C_{18}H_{38}$ — *н*-$C_{20}H_{42}$ вблизи ординат чистых компонентов

вновесия в этих областях схематически показаны на рис. 7,*б*. Свойства стых компонентов и проведенные термические и рентгеноструктурные следования показали, что непрерывного ряда твердых растворов в сиеме не существует. Твердый раствор и понижении температуры, по-видимому, етерпевает превращение по эвтектоидй схеме (штриховая линия). Однако экериментально прослеживается лишь нало превращений в твердом состоянии. обенно резко оно обрывается вблизи орнаты октадекана.

Система $C_{22}$ — $C_{26}$. Выше мы указали, что синтезированный нами $C_{26}$ гласно рентгенограмме являлся двухзной системой с преобладанием компонта моноклинной структуры. Присутвие компонента с триклинной структуй существенно отразилось на результах термического анализа, вследствие чего все части диаграммы состояния одиково ясны (рис. 8, табл. 5).

Рис. 8. Диаграмма состояния системы *н*-$C_{22}H_{46}$ — *н*-$C_{26}H_{54}$

На дифференциальной записи достаточно четко выступали эффекты, язанные с выделением из расплава α-фаз компонентов. Характер линий квидуса и солидуса аналогичен таковым в системах $C_{30}$ — $C_{32}$, $C_{30}$ — $C_{34}$ т. д. и характерен для непрерывного ряда твердых растворов. Однако зкотемпературные эффекты на термограммах были недостаточно отчетвы. Соответствующие им точки на диаграмме имеют значительный разос. Очень странно, что на термограммах совершенно отсутствовали фекты, соответствующие фазовому превращению, связанному с полирфизмом $C_{22}$ (пунктирные линии от температуры полиморфного превра-

Таблица 5

**Результаты термического анализа системы $C_{22}H_{46}$—$C_{26}H_{54}$ (по кривым нагревания)**

| Вес. % $C_{26}$ | Температура, °C | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Переходы в твердом состоянии | | Плавление | |
| | начало | конец | начало | конец |
| 5,0 | 20,5 | | 43,0 | 43,6 |
| 10,0 | 21,0 | | 42,5 | 43,5 |
| 20,0 | 21,8 | | 42,5 | 43,5 |
| 30,0 | 22,8 | | 42,7 | 45,2 |
| 40,0 | 22,8 | | 42,7 | 45,2 |
| 50,0 | 23,2 | | 44,0 | 46,8 |
| 60,0 | 23,0 | | 46,2 | 49,2 |
| 70,0 | 25,4 | | 45,8 | 49,9 |
| 80,0 | 38,0 | 42,4 | 48,9 | 52,6 |
| 90,0 | 42,5 | 45,0 | 51,8 | 54,2 |
| 95 | 46,0 | 47,2 | 54,0 | 55,0 |

щения $C_{22}$). По-видимому, необходимо получение более индивидуальн препарата $C_{26}$ для полного выяснения диаграммы состояния данной сис мы.

## Обсуждение результатов

Изучение состава различных природных органических веществ, яв ющихся сложными многокомпонентными системами, вызывает необ димость изыскания рациональных путей определения характера фазо равновесий в подобных системах. Эти пути лежат, по-видимому, в обоб нии имеющегося экспериментального материала определенной обла физико-химического анализа органических систем с целью выяснения новных закономерностей поведения компонентов двойных и тройных сист

Первая попытка обобщения экспериментального материала по физи химическому анализу двойных систем *н*-парафиновых углеводородов б сделана в 1948 г. В. М. Кравченко [24], который предполагал, что диаграммы состояния определяется соотношением длин молекул компон тов, образующих данную систему.

Однако вопрос о зависимости между типом диаграмм состояния и св ствами молекул компонентов представляется в настоящее время более сл ным.

Отметим, что целый ряд данных по фазовым равновесиям в двой системах не согласуется с выводами В. М. Кравченко. Еще Н. Н. Еф мов [25] указывал, что широкие обобщения в области изучения типов аграмм состояния могут быть сделаны лишь на основании представле о кристаллической структуре органических соединений. В связи с эт укажем на ряд теоретических работ А. И. Китайгородского [26, в которых трактуется возможность образования непрерывных твер растворов органических соединений вообще, и *н*-парафинов в частно с точки зрения идей органической кристаллохимии.

Полученный нами экспериментальный материал по двойным систе *н*-парафинов, а также и литературные данные, показывают, что реш щим фактором при образовании системы того или иного типа являе структура компонентов.

Рассмотрим с этой точки зрения некоторые экспериментальные д ные. Компоненты систем $C_{30}$ — $C_{32}$, $C_{30}$ — $C_{34}$ и $C_{30}$ — $C_{36}$ находятся обычных условиях в моноклинной модификации (β), которая при на вании переходит вблизи точки плавления в гексагональную (α). Та образом все α-фазы компонентов этих систем (устойчивые при высо

мпературах) и все β-фазы (стабильные при низких температурах) облают соответственно изоморфными структурами. Благодаря этому, выляющиеся из расплава α-фазы дают непрерывный ряд твердых растворв. При понижении температуры достигается температура энантиотропих превращений компонентов и непрерывный α-твердый раствор перехот в непрерывный ряд твердых растворов на основе β-модификаций.

То же самое имеет место в системе $C_{26} - C_{30}$.

В табл. 6 дается отношение длин цепей в изучавшихся нами системах*.

Системы $C_{30} - C_{32}$, $C_{30} - C_{34}$, $C_{30} - C_{36}$ и $C_{26} - C_{30}$ имеют инаковые типы диаграмм состояния, в то время как величина коэфициента *A*, характеризующая отношение длин цепей компонентов абл. 6), колеблется в значительных пределах.

Таблица 6

**Отношение длин цепей компонентов изученных систем**

| истемы | $C_{30}-C_{32}$ | $C_{30}-C_{34}$ | $C_{26}-C_{30}$ | $C_{30}-C_{36}$ | $C_{22}-C_{30}$ | $C_{20}-C_{30}$ | $C_{22}-C_{26}$ | $C_{18}-C_{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $= A$ | 1,07 | 1,14 | 1,16 | 1,21 | 1,32 | 1,53 | 1,16 | 1,11 |

По теоретическим соображениям, подробно изложенным в работах . И. Китайгородского, фазы разных структур не могут образовать нерывного ряда твердых растворов. Действительно, в системе $C_{22} - C_{30}$ фазы обоих компонентов, по-видимому, изоморфны [18—20],но гексагоальная α-модификация триаконтана устойчива лишь при температурах ыше 58—59° С. Ниже этой температуры стабильна моноклинная β-форма риаконтана, которая образует эвтектику с гексагональной α-формой окозана.

Система $C_{20} - C_{30}$ также эвтектическая. Эвтектика образована модификацией докозана (гексагональная или, по некоторым данным, омбическая структура) и β-модификацией триаконтана (моноклинная руктура).

Фазовые равновесия в системе $C_{18} - C_{20}$ носят довольно сложный арактер. При сравнительно небольшом различии в длинах цепей компонентов ($A = 1,11$) и изоморфности структур индивидуальных компоненов (триклинные формы) непрерывного ряда твердых растворов не наюдается вследствие особенностей фазового поведения углеводородов рассматривалось выше в экспериментальной части).

Интересно, что отношение длин цепей компонентов в данной системе ежит в пределах колебаний этого коэффициента (табл. 6) для изученных ами систем с непрерывными твердыми растворами, однако здесь образоания непрерывных твердых растворов не наблюдается. Эти факты показывают неправильность рассмотрения типа диаграмм состояния в завиимости только от соотношения длин цепей компонентов.

Особенно интересные данные можно было надеяться получить при изуении системы $C_{22} - C_{26}$, так как при сравнительно небольшом различии лин цепей и изоморфности α-фаз компонентов β-фазы их обладают разичной структурой. Однако, как указывалось выше, диаграмма состояния той системы не ясна.

Для полноты рассмотрения вопроса о зависимости типа диаграмм состояния от структуры компонентов сошлемся на выполненную недавно аботу (при участии одного из нас) по рентгеноструктурному и термичесому анализу систем $C_{18} - C_{19}$ и $C_{19} - C_{20}$ [28], где было показано отутствие непрерывных твердых растворов в данных системах, так как

* При вычислении длины молекул мы принимали величину периода вдоль цепи асстояние между углеродными атомами через один) равной 2,54 Å. Эта величина ринята в органической кристаллохимии.

компоненты систем «четный парафин + нечетный парафин» обладают ра личными структурами*.

Образования эвтектик в системах *н*-парафинов, по-видимому, следу ожидать в двух случаях: а) в системах, компоненты которых облада различной структурой; б) в системах, компоненты которых обладают из морфной структурой, но имеется значительное различие в длинах цепе Вероятно, что в этом частном случае можно руководствоваться сообра нями, высказанными В. М. Кравченко.

Изучение диаграмм состояния систем с монотропными превращен ями ($C_{18}$ — $C_{20}$ и др.), в которых метастабильные фазы «стабилизируютс [29] в значительном интервале температур и концентраций при добавлен компонентов друг к другу, дает основание полагать, что указываемое литературе [30, 13, 20] разнообразие фазовых переходов в *н*-алканах средней длиной цепи обусловлено именно способностью примесей стабил зировать неустойчивые фазы этих соединений. Поэтому упоминаем Гоффманом [20] «медленные» фазовые переходы, а также некоторые д гие превращения в твердом состоянии могут быть объяснены по наше мнению наличием примесей, стабилизирующих неустойчивые фазы в стемах с монотропными превращениями компонентов. Область существ вания и характер стабилизированных фаз зависят, конечно, от свойств ходного компонента и примеси, что и объясняет противоречивость экс риментальных данных о фазовых переходах в $C_{16}$, $C_{18}$ и $C_{20}$.

Исследование диаграмм состояния систем с твердыми растворами п водит также к весьма важному выводу о невозможности применения ряде случаев термического анализа для определения степени чисто *н*-парафинов. Линии ликвидуса в системах $C_{30}$ — $C_{32}$, $C_{30}$ — $C_{34}$ и д гих приближаются к прямым. Это значит, что взаимное добавление ко понентов вызывает весьма малое изменение точки плавления.

Это обстоятельство показывает, что весьма трудно судить о степе чистоты препаратов *н*-парафинов по определениям точек плавления и затвердевания, проведенным капиллярным методом при помощи тер метра, так как в этом случае почти невозможно определить начало и нец кристаллизации, а полученная средняя температура будет весьма ма отличаться от температуры плавления чистого углеводорода, несмот на значительное содержание в нем второго компонента. Точка полимор ного превращения испытывает значительно большее понижение темпе туры кристаллизации при добавлении второго компонента (см. рис. 1 —

## Выводы

1. Экспериментально изучены 8 диаграмм состояния систем *н*-па финов.

2. В системах *н*-парафинов образуются твердые растворы или эвтек ки. Молекулярные соединения не наблюдаются.

3. Установлено, что решающим фактором при образовании *н*-пара нами того или иного типа систем является структура компонентов.

4. В двойных системах «четный парафин + четный парафин» и « четный парафин + нечетный парафин» могут образоваться непрерыв твердые растворы, если оба компонента обладают изоморфными струк рами. В этом частном случае главную роль, вероятно, играет соотношен длин цепей компонентов. В системах «четный парафин + нечетный па фин» вследствие различия структур не образуется непрерывных твер растворов.

5. Системы эвтектического типа образуются в двух случаях: а) взаимодействии компонентов с различной структурой, б) при взаимод ствии компонентов со значительным различием в длинах цепей.

* См. также работы [9] и [14].

Очевидно, легче всего разделить те смеси *н*-парафинов, компоненты торых в каком-либо интервале температур и концентраций образуют тектику.

6. В системах с непрерывными твердыми растворами линии ликвидуса иближаются к прямым, поэтому в ряде случаев установить степень чисты *н*-парафинов термическим методом невозможно.

7. Высказано предположение, что описанное в литературе многообрае фазовых переходов в углеводородах $C_{16}$, $C_{18}$ и $C_{20}$ обусловлено притствием примесей, которые «стабилизируют» в той или иной степени тастабильные фазы данных углеводородов.

Академия наук СССР
Институт нефтехимического синтеза
Москва

Поступила
10. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

. R. A. Brown, F. M. Melpofder, T. S. Young, Petrol. Process, 7, 204, 1952.
. M. J. O'Neal, Jr, T. P. Weir, Jr, Analyt. Chem., 23, 830, 1951.
. W. R. Turner, D. S. Brown, D. V. Harrison, Ind. Eng. Chem., 47, 6, 1219, 1955.
. R. W. Moulton, W. K. Loop, Petrol. Refiner, 24, 4, 161, 1945.
. А. В. Топчиев, Л. М. Розенберг, Е. М. Терентьева, Н. А. Нечитайло, Сб. «Состав и свойства высокомолекулярной части нефти». Изд-во АН СССР, 1958, стр. 208.
. В. М. Кравченко, Ж. прикл. химии, 22, 491, 1949.
. С. А. Юганова, Кандидатская диссертация. Центр. н.-и. ин-т авиац. топлив и масел, 1950.
. W. F. Seyer, J. Amer. Chem. Soc., 60, 826, 1938.
. R. Salzgeber, C. R., 240, 1642, 1955.
. J. Smittenberg, H. Hoog, R. Henkes, J. Amer. Chem. Soc., 60, 18,1938.
. W. M. Mazee, I. Inst. Petrol., 35, 97, 1949.
. S. H. Piper, A. C. Chibnall, S. J. Hopkins, A. Pollarp, J. A. B. Smith, E. F. Williams, Biochem J., 25, 2072, 1931.
. J. C. Smith, J. Chem. Soc., 737, 1932.
. W. M. Mazee, Analyt. chem. acta, 17, 97, 1957.
. H. Kolbe, Lieb. Ann., 69, 257, 1849.
. Wurtz, Ann., 96, 364, 1855.
. Г. Б. Равич, В. А. Вольнова, Г. Г. Цуринов, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 25, 41, 1954.
. A. Müller, Proc. Roy. Soc., A. 138, 514, 1932.
. A. Müller, Proc. Roy. Soc., A. 127, 805, 1930.
. J. D. Hoffman. B. F. Decker, J. Phys. Chem., 57, 520, 1953.
. A. A. Schaerer, C. J. Busso, A. E. Smith, Z. B. Skinner, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2017, 1955.
. Н. А. Нечитайло, Л. М. Розенберг, Е. М. Терентьева и А. В. Топчиев, Докл. АН СССР, 116, 613, 1957.
. А. В. Топчиев, Н. А. Нечитайло, Л. М. Розенберг и Терентьева, Докл. АН СССР, 117, 629, 1957.
. В. М. Кравченко, Сб. работ по физ. химии, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 329.
. Н. Н. Ефремов, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 24, 63,1941.
. А. И. Китайгородский, Ж. Кристаллография, АН СССР, 2, 456, 1957.
. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 113, 604, 1957.
. А. И. Китайгородский, Ю. В. Мнюх и Н. А. Нечитайло, Ж. Кристаллография, 3, 298, 1958.
. L. Kofler, Thermo-mikro-methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Insbruck, 1954.
. A. Müller, W. B. Saville, J. Chem. Soc., 127, 599, 1925.

## INVESTIGATION OF *n*-PARAFFINIC HYDROCARBON SYSTEMS

***N. A. Nechitailo, A. V. Topchiev, L. M. Rosenberg***
***E. M. Terent'eva*** *(Moscow)*

Summary

A study has been made of 8 diagrams of state of *n*-paraffinic hydrocarbons by fferentio-thermal and macrostructural methods. It has been shown that the type of agram of state of the *n*-paraffin system is mainly determined by the structure of the mponents. The predominant part in isomorphous structures is probably played by the tio of the chain lengths of the components.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК УГЛЕКИСЛЫХ КАЛИЯ И НАТРИЯ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ И ФЕРРИТОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ГРАФИТОМ

*М. Г. Журавлева, В. Н. Богословский и Г. И. Чуфаров*

Углекислые соли калия и натрия оказывают ускоряющее действие процесс восстановления ряда окислов и соединений [1, 2]. Каталитич ское действие небольших добавок открывает возможности интенсификац некоторых процессов металлургии. В настоящей работе исследовало влияние добавок углекислых солей калия и натрия на восстановлен закисей никеля и кобальта и ферритов этих металлов.

Закись никеля была получена разложением азотнокислого нике при температуре 1100° С на воздухе, а закись кобальта термической ди социацией $Co_3O_4$ при 950° в атм сфере азота. Для получения феррит эквимолярная смесь закиси нике или кобальта с окисью железа отж галась при температуре 1200° в теч ние 30 час. Рентгеноструктурный ан лиз полученных ферритов показа что они однофазны и параметры решеток соответствуют известным литературе.

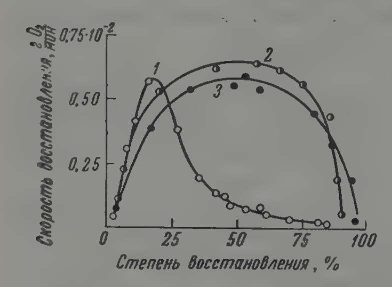



Рис. 1. Восстановление NiO графитом при 700°: *1* — без добавок; *2* — с добавкой $Na_2CO_3$; *3* — добавкой $K_2CO_3$

В качестве восстановителя б взят ачесоновский графит, предвар тельно прокаленный в вакууме п 1100°.

Углекислые соли калия и натр добавлялись в количестве 1% от ве окисла или феррита, а графит в количестве, в три раза превышающ необходимое для восстановления до металла. Все составные части по вергались совместному растиранию. Для каждого опыта бралась навес смеси 0,5 *г*. Опыты проводились с применением кварцевых пружинных сов, которые позволяли фиксировать убыль веса в процессе восстановл ния. Газообразные продукты восстановления непрерывно откачивали из реакционного пространства. Двуокись углерода при этом улавли лась в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и количество ее период чески определялось по давлению, создаваемому в известном объеме п размораживании. Убыль веса и количество двуокиси углерода позволя вычислять скорость процесса в граммах отнятого кислорода в минуту [

Восстановление закиси никеля графитом резко замедляется к 50% во становления при 700° (рис. 1). В присутствии 1% углекислого калия и натрия скорость увеличивается и восстановление доходит до кон Ускоряющее действие добавок углекислых калия и натрия приблизител но одинаково.

Закись кобальта восстанавливается при более высокой температу чем закись никеля, и кинетические кривые не имеют максимума (рис. Добавка 1% углекислого калия или натрия в несколько раз увеличива скорость восстановления закиси кобальта при 800°, причем ускоряющ действие углекислого калия большее, чем натрия.

Сильное ускоряющее действие оказывают добавки этих солей на восновление феррита никеля. Они не только увеличивают скорость прока, но и заметно снижают температуру начала восстановления. В присствии добавок феррит никеля восстанавливается уже при 800, а при ° скорость восстановления его с добавкой 1% углекислого калия приизительно в сто раз больше, чем без добавки (рис. 3). Добавка углекислонатрия ускоряет процесс восстановления в меньшей степени, чем добав углекислого калия.

Восстановление феррита кобальта сильно ускоряется в присутствии лекислого калия. С добавкой 1% углекислого калия феррит кобальта

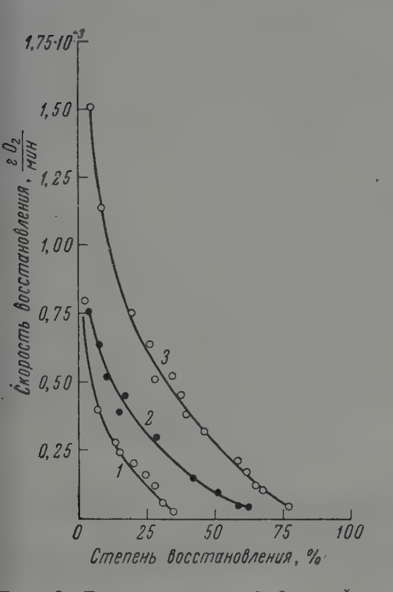



Рис. 2. Восстановление CoO графитом при 800°: *1* — без добавок; *2* — с добавкой $Na_2CO_3$; *3* — с добавкой $K_2CO_3$

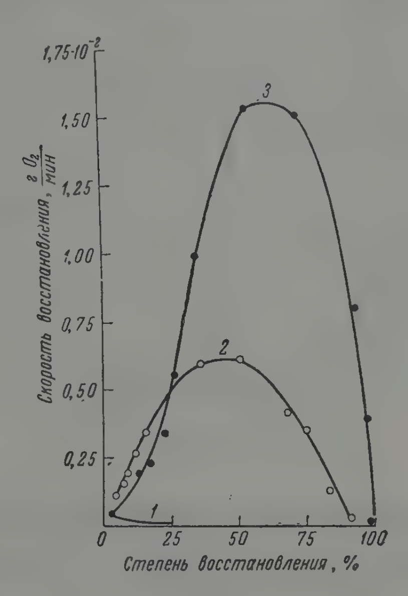



Рис. 3. Восстановление феррита никеля графитом при 950°: *1* — без добавок; *2* — с добавкой $Na_2CO_3$; *3* — с добавкой $K_2CO_3$

сстанавливается уже при 800°, тогда как без добавки восстановление и этой температуре не происходит. При температуре 950° скорость восновления с добавкой углекислого калия возрастает в десятки раз ис. 4). Углекислый натрий не оказывает такого сильного ускоряющего йствия.

Из приведенного экспериментального материала видно, что наблюдает некоторое различие в кинетике процесса, связанное с природой восанавливаемого окисла и природой добавок. Влияние последних не своится только к увеличению скорости восстановления. Иногда они могут зывать изменение характера процесса. Так, восстановление ферритов афитом в вакууме в присутствии углекислого калия протекает с уконием, на кинетических кривых отсутствует минимум скорости, который блюдается при восстановлении без добавок.

Аналогичные исследования восстановления феррита никеля без добак были проведены ранее [3]. Они показали, что восстановление протеет с образованием металлического никеля, параметр решетки которого степенно увеличивается за счет внедрения железа, образующегося при льнейшем восстановлении (рис. 5, кривая *1*). Между 35 и 50% восставления параметр решетки твердого раствора никель — железо не ме-

няется. На этом этапе исходный феррит полностью превратился в маг-тит, и происходит перестройка решетки последнего в вюстит путем ре-ционной диффузии железа в окисной фазе. После 50% восстановлен когда по данным фазового анализа весь магнетит превращается в вюст происходит дальнейшее увеличение параметра решетки металличесь фазы. Железо, выделяющееся при восстановлении вюстита, переход в металлическую фазу, увеличивая параметр твердого раствора никель железо.

Рентгеноструктурный анализ продуктов восстановления феррита келя с добавками показал, что фаза с решеткой типа шпинели, т. е. ф рит, присутствует на всех стадиях в становления вплоть до 70%. Фаза решеткой типа хлористого натрия, ответствующая в нашем случае вюсти или твердому раствору Fe(Ni)O, вп вые обнаруживается в небольших

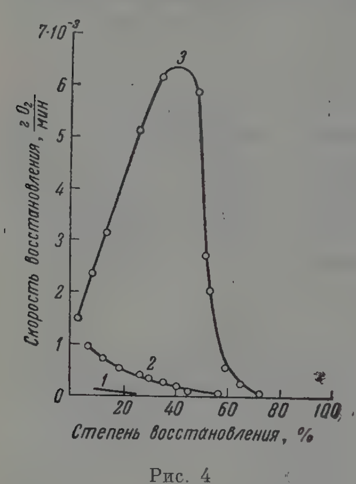



Рис. 4

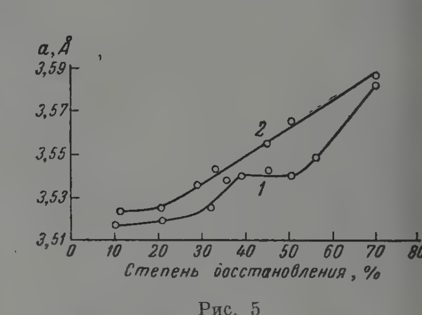



Рис. 5

Рис. 4. Восстановление феррита кобальта графитом при 950°: *1* — без добавок; с добавкой $Na_2CO_3$; *3* — с добавкой $K_2CO_3$

Рис. 5. Изменение параметра решетки металлической фазы в продуктах восстанов ния феррита никеля графитом: *1* — без добавок; *2* — с добавкой 1% $K_2CO_3$

личествах при 51% восстановления. В образце, восстановленном 71%, эта фаза является преобладающей. Металлическая фаза, об зующаяся при восстановлении феррита никеля с добавками, предст ляет собой твердый раствор железа в никеле. Изменение параметра реш ки этой фазы показано на рис. 5 (кривая *2*). Как видно из рисунка, раметр решетки металлической фазы при восстановлении с добавка выше, чем при восстановлении без добавок, что свидетельствует о бол высоком содержании в ней железа. До 20% восстановления параметр реш ки лишь незначительно превышает таковой для чистого никеля. По да ным относительно зависимости параметра решетки твердых растворов кель — железо [4] от содержания в них железа, можно заключить, на этом этапе содержание железа составляет 5—7%. Начиная от 20% в становления, параметр решетки металлической фазы непрерывно увел чивается с ростом степени восстановления, что указывает на повышен содержания в ней железа. При 70% восстановления значение парамет решетки достигает величины, близкой к величине, полученной при восст новлении образца без добавок и соответствующей максимальному зна нию 3,587, наблюдаемому для растворов никель — железо.

Итак, при восстановлении феррита никеля графитом с добавками блюдается более высокое содержание железа в металлической фазе Вюстит появляется на более поздней стадии восстановления (при 51% тогда как при восстановлении без добавок к этому периоду перестрой

агнетита в вюстит заканчивается полностью. При восстановлении с до-авками небольшие количества магнетита обнаружены даже в образце, осстановленном на 71%. Все это свидетельствует о том, что при восста-овлении в присутствии добавок солей калия скорость объемной диффу-ии ионов в твердой фазе отстает от скорости взаимодействия восстанови-еля с окислом. На первых стадиях восстановления, когда скорость роцесса незначительна, ионы железа, образующиеся на поверхности, диф-ундируют главным образом внутрь решетки феррита. В металличе-кую фазу переходят преимущественно ионы никеля, а исходная шпинель-ая фаза обогащается железом, приближаясь по составу к магнетиту. ростом скорости восстановления концентрация ионов железа на поверх-ости не успевает снижаться за счет объемной диффузии, и основная доля х начинает переходить в металлическую фазу, что сопровождается уве-ичением параметра решетки последней. Перестройка магнетита в вюстит, роисходящая путем объемной диффузии ионов железа, в этом случае адерживается, и вюстит образуется на более поздней стадии восстанов-ения. Кроме того, концентрация ионов металла в объеме шпинельной азы не успевает выравниваться, что приводит к искажениям решетки, оторые не позволяют измерять параметры последней.

Фазовый состав твердых продуктов восстановления и параметр ме-аллической фазы указывают на то, что при восстановлении феррита ни-еля с добавками число ионов железа, переходящее в металлическую азу, больше, чем при восстановлении без добавок при одном и том же роценте восстановления. Так, при 50% восстановления с добавкой 1% глекислого калия металлическая фаза состоит из $Ni_xFe_y$, где — $x/y = 3/2$, окисная фаза приближается по составу к магнетиту. На основании того можно записать

$$NiFe_2O_4 \rightarrow Ni_{0,9}Fe_{0,6} + \frac{1}{2} Ni_{0,2}Fe_{2,8}O_4 + O_2,$$

. е. в металлическую фазу переходит 30 ат. % железа. При восстановле-ии без добавок получается вюстит и металлический раствор с отношени-м $x/y = 4$. Поэтому процесс превращения соответствует уравнению:

$$NiFe_2O_4 \rightarrow Ni_{0,8}Fe_{0,2} + 2Ni_{0,1}Fe_{0,9}O + O_2.$$

В металлическую фазу в этом случае переходит 10 ат. % железа.

При восстановлении окислов графитом восстановителем является га-зообразная окись углерода, образующаяся путем взаимодействия дву-окиси углерода с углеродом. Таким образом, это сложный гетерогенный про-цесс, включающий в себя не только взаимодействия, происходящие на по-верхности окисла и графита, но и кристаллохимические превращения в твердой фазе. Ускоряющее действие добавок может быть связано с одной из указанных стадий или с несколькими из них.

Имеющийся экспериментальный материал позволяет сделать некото-рые предположения о возможном механизме этого действия. Восстанов-ление одного и того же окисла или феррита протекает неодинаково в при-сутствии различных добавок. Одна и та же добавка может по-разному вли-ять на восстановление различных окислов. Следовательно, действие доба-вок связано с самой реакцией восстановления [5].

С другой стороны, исследования кристаллохимических превращений в твердой фазе показали, что при восстановлении феррита никеля графи-том с добавками наблюдаются некоторые отличия. Ступенчатость процес-са, характерная для восстановления феррита никеля и окислов железа гра-фитом в вакууме [3, 6], в данном случае не проявляется. Это можно объяс-нить тем, что в присутствии добавок ускоряется химическое взаимодейст-вие восстановителя с окислом, т. е. сама реакция восстановления. Вслед-ствие ускорения химического взаимодействия изменяется соотношение

скорости отнятия кислорода и скорости объемной диффузии ионов в твер дой фазе, роль последней снижается, и процесс протекает многозонально

Примененные в качестве добавок углекислые соли калия и натрия пр температурах проведения опытов диссоциируют, а остающиеся окисл калия и натрия обладают заметной летучестью и адсорбируются из газо вой фазы на реакционной поверхности восстанавливаемого окисла. Эти взаимодействием изменяется концентрация электронного и дырочног газа, которые выполняют функции положительных и отрицательных ва лентностей кристалла [7] и участвуют в образовании химической связ адсорбированных молекул окиси углерода, являющихся, по существу восстановителями, т. е. вступающих во взаимодействие с кислородом твер дой фазы. Отсюда следует, что введение указанных добавок приводи к изменению реакционной способности окислов, ферритов, и, следова тельно, к изменению скорости процесса.

Имеются прямые экспериментальные данные, показывающие измене ние энергии активации процесса восстановления в присутствии добаво углекислого калия. Так, значение кажущейся энергии активации дл реакции восстановления ильменита окисью углерода уменьшаетс с 16 000 *кал/моль* без добавок, до 13 200 *кал/моль* с добавкой углекислог калия [8].

## Выводы

Добавки углекислых солей калия и натрия ускоряют процесс восста новления закиси никеля и кобальта и их ферритов графитом в вакууме Особенно сильное каталитическое действие оказывают добавки углекисло го калия на восстановление ферритов.

Ускоряющее действие добавок связано с самой реакцией восстановле ния, изменение скорости которой влияет на течение кристаллохимически превращений, как это показывают результаты рентгеноструктурного ана лиза твердых фаз и кинетики процесса.

Механизм действия исследованных добавок связан с изменением ко центрации электронного и дырочного газов в кристаллах окислов и фер ритов, приводящим к повышению их реакционной способности.

Уральский филиал АН СССР
Ин-т металлургии

Поступила
10. III. 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Авербух и Г. И. Чуфаров, Ж. физ. химии, 30, 1739, 1956.
2. С. С. Лисняк, Е. П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, Док АН СССР, 116, 656, 1957.
3. В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева, Г. И Чуфаров Док АН СССР, 123, 87, 1958.
4. A. F. Bradley, A. H. Yay, A. Taylor, Philos. Mag., 23, 545, 1937.
5. В. И. Архаров, В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева, Г. И Чуфаров, Ж. физ. химии, 29, 272, 1955.
6. Г. И. Чуфаров, Е. П. Татиевская, М. Г. Журавлева Б. Д. Авербух, С. С. Лисняк и В. Н. Богословский, Бюлл Це трального института информации черной металлургии, № 18 (350), 10, 1958.
7. Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи химии, 27, 1304, 1958.
8. В. К. Антонов, Тр. Ин-та химии Уральского фил. АН СССР, вып. 2, 81, 195

## EFFECT OF ADDITIONS OF POTASSIUM AND SODIUM CARBONATE ON THE GRAPHITE REDUCTION OF OXIDES AND FERRITES OF NICKEL AND COBALT

*M. G. Zhuravleva, V. N. Bogoslovski, G. I. Chufarov (Sverdlovsk)*

Summary

The addition of potassium and sodium carbonates accelerates the reduction of ni kelous and cobaltous oxides and ferrites by graphite in vacuum. The accelerating effect connected with the reduction proper, a change in the rate of which affects the course crystal-chemical transformations, as shown by X- ray analysis of the solid phas and by the kinetics of the process. The mechanism of action of the additions is associate with change in concentration of the electronic and hole gases in the oxide and ferrite cry tals leading to increase in their reactivity.

# ИМПУЛЬСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ *

*В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевич*

Реакции ионов с молекулами, впервые обнаруженные в ионизационной камере масс-спектрометра, в последние годы привлекают внимание исследователей, как весьма важная ступень в цепи превращений, происходящих в веществе под действием ионизирующего излучения [1—3].

Уже первые работы, посвященные систематическому изучению ионно-молекулярных процессов, таких, например, как $CH_4 + CH_4^+ \rightarrow CH_5^+ + CH_3$ [4], показали, что сечения этих процессов велики и часто превосходят газокинетические. Масс-спектрометрические исследования ионно-молекулярных процессов, сопровождающихся переходом протона или атома H, показали, что эти процессы, если они не эндотермичны, идут без энергии активации [4—7].

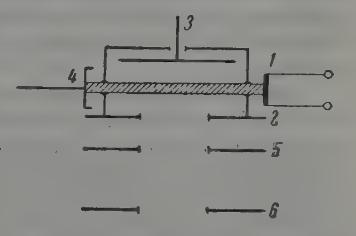



Рис. 1. Схема ионизационной камеры масс-спектрометра: *1* — катод; *2* — камера; *3* — выталкивающий электрод; *4* — коллектор электронов; *5* — фокусирующий ионы электрод; *6* — ускоряющий электрод

В последнее время были определены сечения многих таких процессов [6—9]. Суть применявшегося в этих работах метода измерения сечений состоит в следующем. На рис. 1 изображена схематически ионизационная камера масс-спектрометра. Электроны, испускаемые катодом *1*, ускоряются и ионизируют газ в камере *2*. Давление в камере поддерживается равным $10^{-5}$ — $10^{-4}$ *мм* рт. ст. При этом давлении образовавшиеся ионы с заметной вероятностью (0,1—10%) сталкиваются с молекулами, образуя вторичные ионы. Ионы из камеры вытягиваются электрическим полем, создаваемым между выталкивающим электродом *3* и камерой. Определение сечений ионно-молекулярных реакций производится на основании формулы:

$$\sigma = I_2/I_1\,(ln)^{-1},$$

где $I_2$ и $I_1$ — измеряемые точки вторичных и первичных, участвующих в реакции ионов; $l$ — длина пути первичных ионов в ионизационной камере или, что то же самое, полное число столкновений первичного иона за время пребывания в ионизационной камере с молекулами, имеющими концентрацию, равную единице, рассчитанное на единичное сечение столкновений [10]; $n$ — концентрация в камере молекул, участвующих в реакции.

Концентрации молекул в ионизационной камере обычно вычисляются по давлению, измеренному в напускной системе. Напуск газа в камеру производится через калиброванную диафрагму.

Наименее надежно вычисление пути первичного иона в камере $l$. За путь

* Доложено на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии [14], см. также [15].

ионов в камере Стевенсон и Шисслер [8] принимали расстояние по перпендикуляру от электронного пучка до выходной ионной щели ионизационной камеры. Филд, Франклин и Ламп [7, 10] рассчитывали более точно величину $l$, учитывая криволинейность траектории первичных ионов в ионизационной камере. Помимо ошибки, вносимой неточным знанием расстояния от места образования иона до выходной щели, при этих расчетах должна возникать небольшая систематическая ошибка в определении зависимости σ от напряженности электрического поля в камере, поскольку расстояние от электронного пучка до входной щели зависит от этой напряженности.

Существенная особенность этого метода состоит также в том, что в зоне, где происходит ионно-молекулярная реакция, всегда имеется электрическое поле, сообщающее ионам кинетическую энергию, на 1—3 порядка превосходящую тепловую энергию, соответствующую температуре стенок камеры и газа в ней (400—500° К). Между тем наиболее интересно знать величину сечения именно при энергиях ионов, характерных для обычных условий протекания реакций под действием ионизирующих излучений или даже в тлеющем разряде, т. е. при температуре в несколько сот градусов Цельсия*. Поэтому в таких измерениях специально изучают зависимость сечения от энергии, полученной ионом в вытягивающем электрическом поле, $\sigma = f(E)$, при названных выше относительно высоких значениях этой энергии находят зависимость сечения от энергии (скорости) иона и затем производят сравнительно далекую экстраполяцию к тепловым энергиям.

Такая далекая экстраполяция, очевидно, сопряжена с серьезным риском ошибки, особенно, если учесть, что вид зависимости сечения от скорости иона $v$ может, в принципе, иметь различный характер. Так, простые соображения, основанные на представлении о том, что ионно-молекулярная реакция есть взаимодействие иона с наведенным им диполем, еще не указывают, например, однозначно на зависимость типа $\sigma \sim 1/v$ (см., например, [11]). Действительно, экспериментальные определения вида этой зависимости Стевенсоном и Шисслером [8] для реакций ионов $A^+$, $N$... и $CO^+$ с молекулой $H_2$ и некоторых других реакций дали зависимость $\sigma \sim 1/v$; с другой стороны, Филд, Франклин и Ламп [7] для ряда ионно-молекулярных реакций углеводородов (например, $C_2H_2^+ + C_2H_4$) нашли удивительную, но хорошо выполняющуюся зависимость вида $\sigma \sim 1/v$...

Следует заметить, наконец, что можно в принципе ожидать случая, когда характер зависимости σ от скорости может меняться при переходе от одного интервала скоростей к другому. Так, например, в случае взаимодействия ион—диполь, рассматриваемого Гиомузисом и Стевенсоном [11] и дающего $\sigma \sim 1/v$, следует ожидать перехода к другой зависимости σ от $v$, когда, по мере падения σ с ростом скорости, σ достигает некоторого критического поперечного сечения (в обозначениях [11] — $\pi r_c^2$)

Наконец, следует думать, что σ может являться функцией не только относительной скорости поступательного движения иона, но и колебательной, вращательной и электронной температуры как молекулы, так и иона. В реакциях при высоких давлениях, для расчета брутто-скорости которых, в конечном счете, и необходимо знание элементарных констант, мы всегда имеем значительно более равновесную картину распределения энергии между степенями свободы, нежели в опытах по измерению сечения обычным методом. В этих опытах быстрый, иногда в той или иной степени возбужденный ион летит мимо тепловой «во всех отношениях» молекулы.

В настоящей работе излагается новый масс-спектроскопический метод определения констант скоростей ионно-молекулярных реакций. Эт...

* Если не говорить о специальных случаях «горячих» ионов, получающих дополнительную энергию уже в элементарном акте диссоциативной ионизации.

етод, по-видимому, лучше всего назвать импульсным. Сущность метода остоит в прямом измерении кинетики идущей в ионизационной камере онно-молекулярной реакции в отсутствие в камере электрического поля. роизводится периодическая ионизация газа в ионизационной камере ороткими электронными импульсами. Во время ионизации вытягивающее лектрическое поле в камере отсутствует, и первичные ионы, образующие- я на пути электронного пучка, имеют тепловые скорости, определяемые ишь температурой стенок камеры [12]*.

Через время задержки $t_з$ после ионизации первичные и образовавшиеся ри их столкновениях с молекулами вторичные ионы вытягиваются из онизационной камеры коротким импульсом напряжения в анализатор, де происходит их разделение по массам.

Рассмотрим процесс образования ионов при импульсной ионизации. Изменение средней концентрации вторичных ионов $n_2^+$ в камере при от- утствии гибели ионов выражается следующим образом:

$$\frac{dn_2^+}{dt} = kn\, n_1^+, \tag{1}$$

де $n_1^+$ и $n_0$ — средние концентрации первичных ионов и молекул в камере; — константа скорости реакции.

В промежуток времени после импульса ионизации, пока первичные оны, образовавшиеся на пути электронного пучка, не достигли стенок амеры, это уравнение справедливо. Через время задержки $t_з$ средняя онцентрация вторичных ионов в камере будет

$$n_2^+ = kn_1^+ n_0 t_з. \tag{2}$$

На опыте измеряются не концентрации, а средние токи ионов, выходя- щие из некоторой рабочей области камеры. Вероятности вытягивания из амеры ионов разной массы, вообще говоря, различны. Однако при изу- ении ионно-молекулярных реакций перехода протона или атома H мас- ы первичных и вторичных ионов отличаются лишь на 1 атомную единицу ассы, и различие в вероятностях вытягивания этих ионов весьма мало. Различие в вероятности вытягивания ионов может быть обусловлено также азличием в начальных скоростях ионов. Однако измерения, проделан- ые авторами [2], показали, что вторичные ионы не обладают существен- ой избыточной начальной кинетической энергией даже в тех случаях, огда они образуются в весьма экзотермических реакциях. Таким обра- ом, если вероятности вытягивания ионов одинаковы, можно считать, что

$$I_2^{т} = k_{т} I_1 n_0 t_з, \tag{3}$$

де $I_1$ — средний ток первичных ионов, а $I_2^{т}$ — средний ток вторичных ионов, образовавшихся при столкновениях тепловых ионов с молекула- и, $k_{т}$ — константа скорости для реакции тепловых ионов.

Формула (3), вообще говоря, приближенна, так как измеряемый ток $I_1$ соответствует концентрации непрореагировавших первичных ионов, которая меньше начальной их концентрации. Однако экспериментально оказано, что при давлениях $\sim 10^{-4}$ *мм* рт. ст. лишь небольшая часть пер- вичных ионов вступает в реакцию, и пренебрежение этой величиной не вносит существенной ошибки.

От момента ионизации до начала вытягивания, т. е. в течение времени $t_з$, электрическое поле в камере отсутствует, и образование вторичных ионов происходит в реакциях тепловых ионов с молекулами. С момента включения вытягивающего импульса в ионно-молекулярных реакциях участвуют ионы, ускоренные в электрическом поле.

* Это утверждение справедливо лишь для тех ионов, которые не получают в про- цессе ионизации начальной кинетической энергии.

Очевидно, что средний ток вторичных ионов, образовавшихся и вытягивании, выражается следующей формулой:

$$I_2^E = k_E I_1 n_0 t_в,$$

$k_E$ — эффективная константа скорости для реакции ионов, реагирующ в ускоряющем их электрическом поле.

За время действия ионизирующего импульса $t_и$ также образует некоторое количество вторичных ионов, которые создадут ток

$$I_2^и = \frac{1}{2} k_и I_1 n_0 t_и.$$

Константа скорости в (5) может отличаться от тепловой из-за пот циала объемного заряда, возникающего в камере при прохождении че нее электронов. Токи $I_2^т$, $I_2^E$ и $I_2^и$ войдут как слагаемые в полный сред ток вторичных ионов, регистрируемый на выходе масс-спектромет

$$I_2 = I_1 n_0 \left(\frac{1}{2} k_и t_и + k_т t_з + k_E t_в\right).$$

Если построить график зависимости отношения ионных токов $I_2$ от $t_з$, то получится прямая с угловым коэффициентом $k_т n_0$. Отсю вытекает возможность экспериментального определения констант ско стей ионно-молекулярных реакций с участием тепловых ионов.

До сих пор, рассматривая образование ионов в ионизационной кам масс-спектрометра, мы предполагали, что ионные токи пропорциональ усредненным по объему камеры концентрациям соответствующих ион Однако уравнения (3) — (6) не будут верны в том случае, если простр ственные распределения концентраций первичных и вторичных ио в камере не одинаковы. В принципе, происхождение такого различия мо но понять, исходя из следующего рассуждения. После импульса ио зации первичные ионы движутся только от области своего образован так что через некоторое время их концентрация там будет весьма мал Концентрация же вторичных ионов может возрастать, так как они, об зуясь «на периферии», приходят частично в область образования перв ных ионов. Таким образом, в этой области в некоторый промежуток в мени создастся повышенная, по сравнению со средней, относитель концентрация вторичных ионов. Если ионы будут вытягиваться имен отсюда, то в результате получится завышенное значение константы с рости реакции.

В экспериментальной части настоящей работы будет показано, что р личие в распределении концентраций первичных и вторичных ио оказывается малым и слабо влияет на измеряемые константы скоростей.

Выбор длительностей импульсов. Из уравнен (6) видно, что длительность ионизирующих и вытягивающих импульс не влияет на наклон прямой $I_2/I_1 = f(t_з)$. Однако ионизацию не им смысла делать слишком продолжительной, так как ионы, далеко отош шие от места своего образования за время $t_и$, все равно не будут участ вать в реакциях во время задержки $t_з$.

В наших экспериментах было выбрано $t_и = 1$ μ сек. За это время ио с массой $\sim 16$ атомных единиц, обладающие средней скоростью, соответ вующей 400° К (температура камеры при наших измерениях), прой $\sim 1$ *мм*, что составляет $\sim 1/8$ часть пути ионов в камере.

Время прохождения ионами со средней тепловой скоростью расст ния от места своего образования до стенки определяет максималь время задержки: $t_з = 8$ μ *сек*.

Длительность вытягивающих импульсов определяется временем, не ходимым для вытягивания из камеры самых дальних ионов, движущих «от выходной щели». Расчет дает для времени вытягивания ионов 16 ат ных единиц массы полем $\sim 10$ V/*см*, $t_в = 2{,}5$ μ*сек*.

## Экспериментальная часть

Описание прибора. Исследование ионно-молекулярных реакций про-
одилось на масс-спектрометре с секторным магнитным полем. В основных чертах
тот прибор был описан ранее [13], где он применялся для определения потенциалов
оявления первичных и вторичных ионов. Изменения в приборе, связанные со специфи-
ой импульсного метода, коснулись лишь ионного источника. Схема источника пред-
тавлена на рис. 2. Все электроды источника и ионизационная камера изготовлены из
истового нихрома толщиной 0,3 *мм*. Отверстия в электродах 4 и 3 закрыты медной
еткой с отверстиями диаметром 120 μ; прозрачность сетки ~70%. Исследуемый газ
одавался в ионизационную камеру через медную диафрагму с отверстиями диамет-
ом 20 μ.

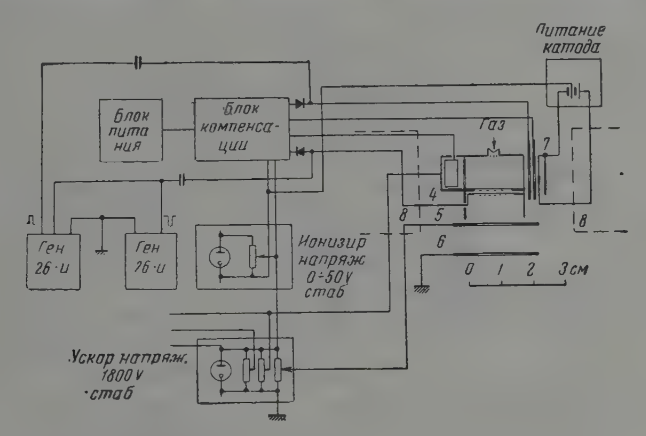



Рис. 2. Схема ионного источника: *1* — фокусирующий электрод; *2* — запирающий электрод; *3* — вытягивающая сетка; *4* — ионизационная камера; *5* — фокусирующий ионы электрод; *6* — ускоряющий электрод; *7* — катод с экраном; *8* — полоса доп. магнита; *9* — питание катода; *10* — блок питания; *11* — блок компенсации; *12*, *13* — генератор 26-И; *14* — ионизирующее напряжение 0÷50 V стаб.; *15* — ускор. напряжение 1800 V стаб.

Ионный источник действует следующим образом. Электроны с вольфрамового ка-
ода 7, накаливаемого постоянным током, поступают в ионизационную камеру 4 через
цели фокусирующего электрода 1 и запирающего электрода 2. Электронный пучок
окусируется продольным магнитным полем напряженностью ~ 200 *эрст.* создаваемым
пециальным магнитом 8.

Ионизация газа производится в течение времени $t_и$. Пока ионизации нет, на диа-
рагму 2 подается смещение такой величины, что практически самые быстрые элек-
роны не проходят внутрь камеры. Затем на эту же диафрагму от генератора типа
6-И подается положительный импульс, отпирающий электронный луч. Этот же импульс
апускает второй генератор типа 26-И, который через время задержки $t_з$ подает отри-
ательный вытягивающий импульс на вытягивающую сетку 3.

Частота повторения импульсов была выбрана $10^4$ сек$^{-1}$.

Чтобы ионы не вытягивались из камеры под действием небольшого провисающего
оля, создаваемого разностью потенциалов между ускоряющим электродом 6 и сеткой
, на сетку 3 подавалось постоянное положительное относительно камеры смещение,
омпенсирующее провисающее поле.

Для повышения чувствительности регистрирующей схемы использовался вторично-
лектронный умножитель жалюзного типа ФЭУ-30 «Экран» с коэффициентом усиления
$0^4$ при напряжении между динодами 200 V.

На рис. 3 показана схема вакуумной системы масс-спектрометра. Измерение дав-
ения в ионизационной камере производилось при помощи ионизационного манометра,
рисоединенного непосредственно к камере. Температура стенок камеры, определяю-
ая скорость движения ионов, измерялась при помощи термопары *T* (рис. 3) нихром-
онстантан.

Опыты. Исследованию ионно-молекулярных реакций предшество-
ала настройка масс-спектрометра. При непрерывной ионизации и непре-

рывном вытягивании ионов прибор настраивался на фоновую лин 18 атомных единиц массы. Затем электронный луч запирался путем пода на диафрагму *2* (рис. 2) отрицательного смещения. После этого включала импульсная ионизация. Далее, убиралось постоянное вытягивающее н пряжение и, если ионный ток при этом полностью не исчезал, на вытяг вающую сетку *3* подавалось постоянное положительное смещение, ко пенсирующее провисающее в область ионизации поле. Затем включало импульсное вытягивание. Амплитуда вытягивающих импульсов $U_в$ в биралась такой величины, чтобы ионный ток был максимальным *.

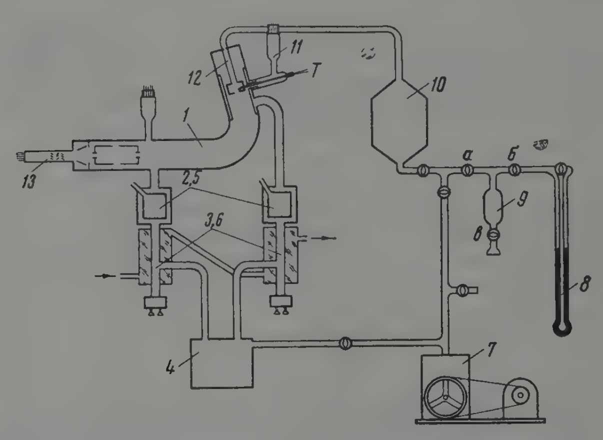



Рис. 3. Схема вакуумной системы масс-спектрометра: *1* — труба анализатора; *2*, *5* — ловушки с жидким азотом; *3*, *6* — масляные диффузионные насосы; *4* — форвакуумный объем; *7* — форвакуумный насос; *8* — манометр напускной системы; *9* — малый напускной объем; *10* — большой напускной объем; *11* — лампа ионизационного манометра; *12* — напускная диафрагма; *13* — вторично-электронный умножитель; *T* — термопара

Следует отметить, что весьма чувствительным показателем компен ции электрического поля в ионизационной камере является зависимо тока первичных ионов от времени задержки. При наличии электрическ поля в камере напряженностью 1 V/*см* первичные ионы с массой 16 ат ных единиц будут иметь скорость $\sim 4 \cdot 10^5$ *см/сек* и пройдут расстоя от места своего образования до стенки за 1,5 μсек.

Однако на опыте при выборе соответствующего компенсирующ напряжения ток первичных ионов был почти постоянным до $t_з = 3$ μс а затем медленно падал. Практически полностью ионный ток исче при $t_з = 11$ μсек. Это говорит о том, что скорости, которые мо получать ионы в оставшихся в камере полях, если они существовали не превышали тепловых более, чем на 30%.

Длительность вытягивающих импульсов $t_в$ выбиралась такой, чт все образовавшиеся ионы успевали выйти из камеры. Типичная экс

---

* Наличие максимума при увеличении $U_в$ объясняется двумя противополо действующими факторами: с одной стороны, растет область, из которой вытягива ионы, с другой стороны, начинает сказываться дефокусирующее действие выт вающего поля.

** Кроме поля, провисающего через щель, в камере могут, в принципе, быть э трические поля, обусловленные контактными потенциалами и зарядом поверхн камеры.

ментальная зависимость ионного тока от длительности вытягивающего пульса приведена на рис. 4. Видно, что при $t_в = 5$ μсек. практически е ионы вытягиваются. Это время хорошо согласуется с расчетным. В наших опытах использовались следующие значения: $t_в = 4{,}5$ μсек., $= 45 \div 75$ V, $t_и = 1$ μсек., $t_з = 1 \div 7$ μсек., энергия ионизирующих ектронов 40 eV.

Нами измерялась константа скорости образования иона метония реакции $CH_4 + CH_4^+ \rightarrow CH_5^+ + CH_3$ *. Типичная зависимость отношения нных токов $CH_5^+$ и $CH_4^+$ от времени задержки представлена на рис. 5. ыты производились при различных влениях в ионном источнике. Результы сведены в табл. 1.

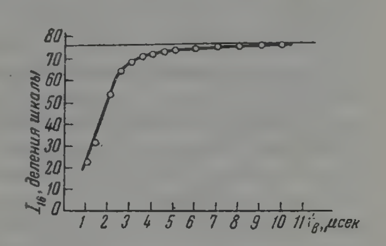



Рис. 4. Зависимость ионного тока от длительности вытягивающих импульсов: $t_з = 1$ μсек., $p = 9 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст.; $T = 375°$ K

В табл. 2 представлены результа измерения скорости реакции образвания $CH_5^+$ при различных длительстях вытягивающих импульсов.

Увеличение длительности вытягиющих импульсов эквивалентно расрению «рабочей области» ионизационй камеры, т. е. вытягиванию ионов все более широкой области. Если бы спределения концентраций первичных вторичных ионов резко различались, о привело бы к резкой зависимости меренной константы скорости от $t_в$. Результаты наших опытов, předавленные в табл. 2, показывают, что «поля концентраций» ионов в каре различаются, по-видимому, слабо.

Таблица 1

**$p$ — давление в камере, $T$ — температура камеры, $n_0$ — рассчитанная концентрация молекул в камере, $\alpha$ — наклон прямой $I_2/I_1 = f(t_з)$**

| $p \cdot 10^4$, *мм* рт. ст. | $T$, °K | $n_0 \cdot 10^{-12}$, *см*$^{-3}$ | $\alpha \cdot 10^{-4}$, сек.$^{-1}$ | $k_T \cdot 10^{10}$ *см*$^3$*моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4,0 | 357 | 10,8 | 1,24 | 11,5 |
| 5,0 | 367 | 13,1 | 1,5 | 11,5 |
| 5,1 | 386 | 12,8 | 1,47 | 11,5 |
| 6,05 | 390 | 14,9 | 1,79 | 12,0 |
| 7,4 | 361 | 19,8 | 2,3 | 11,6 |
| 8,5 | 356 | 23 | 2,57 | 11,2 |
| | | | $k_{Tср} = 11{,}6 \cdot 10^{-10}$ *см*$^3$*мол*$_в^{-1}$*сек*$^{-1}$ | |

Таблица 2

| $t_в$, μ сек | $p \cdot 10^4$, *мм* рт. ст. | $T$, °K | $n_0 \cdot 10^{-12}$, *см*$^{-3}$ | $\alpha \cdot 10^{-4}$, сек.$^{-1}$ | $k_T \cdot 10^{10}$, *см*$^3$*моль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 8,8 | 349 | 24,4 | 2,58 | 10,6 |
| 4 | 8,45 | 349 | 23,4 | 2,58 | 11,0 |
| 5 | 8,2 | 350 | 22,6 | 2,58 | 11,4 |
| 7 | 7,9 | 350 | 21,8 | 2,58 | 11,8 |

Измерялась также константа скорости реакции $H_2O + H_2O^+ \rightarrow H_3O^+ + OH$. Результаты серии независимых опытов представлены в бл. 3.

* В этих экспериментах принимал участие студент ЛПИ Ю. А. Андреев.

Таблица 3

| $p \cdot 10^4$, мм рт. ст. | $T$, °K | $n_0 \cdot 10^{-12}$, $см^{-3}$ | $\alpha \cdot 10^4$, сек.$^{-1}$ | $k_T \cdot 10^{10}$, $см^3 моль^{-1} сек^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 9,1 | 411 | 21,3 | 1,82 | 8,55 |
| 9,1 | 411 | 21,3 | 1,83 | 8,6 |
| 9,3 | 408 | 21,9 | 1,86 | 8,5 |
| 9,4 | 410 | 22,1 | 1,86 | 8,4 |
| | | | $k_T = 8{,}5 \cdot 10^{-10}$ $см^3 моль^{-1} сек^{-1}$ | |

Одна из экспериментальных прямых $I_2/I_1 = f(t_з)$ представлена рис. 6.

Точность определения константы скорости определяется в основ точностью измерения давления в камере и точностью измерения врем

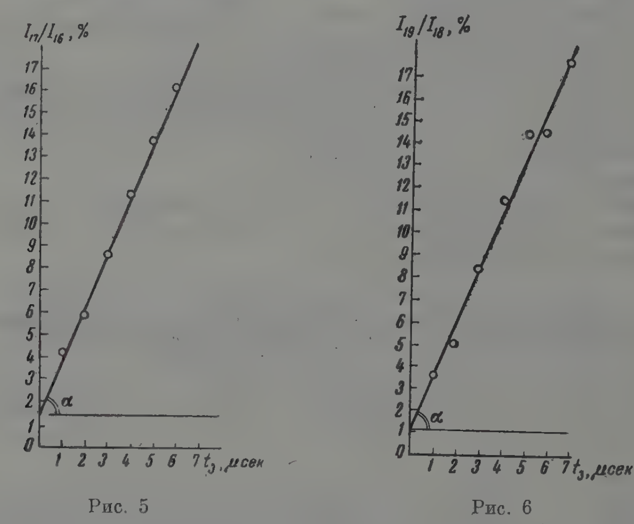



Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $I_2/I_1 = f(t_з)$ для реакции $CH_4 + CH_4^+ \rightarrow CH_5^+ + CH_3$; $T = 356°K$, $t_в = 4{,}5$ μсек.; $\mathrm{tg}\,\alpha = (nv\sigma)$

Рис. 6. Зависимость $I_2/I_1 = f(t_з)$ для реакции $H_2O + H_2O^+ \rightarrow H_3O + OH$; $T = 408°$ K; $t_в = 4{,}5$ μсек.; $p = 9{,}3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

задержки $t_з$. Использованный нами для измерения давления ионизац ный манометр обеспечивает точность абсолютных измерений ± 1 Время задержки известно с точностью 10%. Таким образом, точн определения константы скорости в наших экспериментах ~25%.

В заключение следует подчеркнуть принципиальное различие в ф ческом смысле величин, которые определяются в результате примене принятого в настоящее время метода и метода, разработанного автора

В первом методе определяются эффективные сечения ионно-молеку ных реакций при сравнительно высоких энергиях. Из-за того, что ви висимости сечения от скорости для «тепловой» области надежно неизвес является недостаточно обоснованной не только экстраполяция вели сечения к тепловым скоростям, но и само вычисление константы скор реакции в тепловой области по экстраполированному сечению, поскол для такого вычисления также необходимо знать зависимость сечения

рости при тепловых скоростях. Между тем для расчета брутто-скоро- реакций, в которых имеются ионно-молекулярные элементарные цессы, необходимо знать именно константы скоростей этих процессов.

В предложенном авторами методе эксперимент непосредственно дает станты скоростей ионно-молекулярных процессов при температуре изационной камеры. Эти константы могут быть непосредственно ис- льзованы для названного выше расчета.

Представляет интерес сравнить измеренные нами значения констант ростей со значениями, полученными Филдом, Франклином и Лампом тем экстраполяции сечений, измеренных при больших скоростях но- в, к тепловым скоростям. Значения, полученные этими авторами, $_{H_5^+} = 2{,}8 \cdot 10^{-9}$ *см³/моль сек* [10] и $K_{D_3O^+} = 2{,}2 \cdot 10^{-9}$ *см³/моль сек.* [9] и $T = 423 \pm 10°$ K, примерно в 2,5 раза превышают полученные нами.

Это могло бы, например, означать, что в области малых скоростей но- в перестает быть справедливым закон $\sigma \sim 1/v^2$, по которому производили трaполяцию авторы [9, 10].

Мы полагаем, однако, что такое заключение было бы преждевремен- м, особенно, если учесть принципиальную и техническую разницу методах измерений, которая может привести просто к другой, более авильной абсолютной величине $k$ в нашем методе.

Прямой ответ в связи с этим должно дать намеченное авторами измере- е зависимости этих констант скоростей от температуры ионизационной меры. Заметим еще, что использование предложенного метода в сочета- и с ранее описанной автоматической квазимонохроматизацией электро- в [13] и измерениями вблизи потенциала ионизации дадут возможность ределить зависимость константы скорости от возможного внутреннего збуждения первичного иона.

## Выводы

1. Разработан импульсный метод измерения констант скоростей эле- нтарных ионно-молекулярных реакций для тепловых энергий.
2. Рассмотрены принципиальные преимущества этого метода перед нне применяемым методом определения эффективных сечений таких ре- ций.
3. Измерены константы скоростей реакции $CH_4 + CH_4^+ \rightarrow CH_5^+ + CH_3$ $= 11{,}6 \cdot 10^{-10}$ *см³ моль⁻¹ сек⁻¹*) и $H_2O + H_2O^+ \rightarrow H_3O^+ + OH$ ($k_т = 8{,}5 \cdot$ $10^{-10}$ *см³ моль⁻¹ сек⁻¹*) при температурах, соответственно, $370 \pm 20$ и 410°K энергии ионизирующих электронов 50 eV.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
13. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. G. Meisels, W. H. Hamill, R. R. Wiliams, Jr, J. Chem. Phys. 25, 790, 1956.
. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, Тр. I Всесоюзного совещания по радиационной химии, 1957 г., М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 13—13.
. D. P. Stevenson, J. Phys. Chem., 61, 1453, 1957.
. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, Докл. АН СССР, 86, 909, 1952.
. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, Докл. АН СССР, 111, 376, 1956.
. D. O. Schissler, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., 24, N 4, 1956; 23, N 7, 1955.
. F. H. Field, J. L. Franklin, F. W. Lampe, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5697, 1956.
. D. P. Stevenson, D. O. Schissler, J. Chem. Phys., 29, 282, 1958.
. F. W. Lampe, F. H. Fild, J. L. Franklin. J. Amer. Chem. Soc., 79, 6132, 1957

10. F. H. Field, J. L. Franklin, F. W. Lampe, J. Amer. Chem. Soc., 79, 24
1957.
11. G. Giomousis, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., 29, 294, 1958.
12. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, Ж. техн. физ., 29, 497, 1956.
13. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, ПТЭ, № 2, 48, 1957.
14. В. В. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, Рефераты докладов и сооб
ний № 12, VIII Менделеевский съезд, стр. 59, 1958.
15. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, Изв. АН СССР, сер. хим., № 7, 13
1959.

---

## IMPULSE METHOD FOR DETERMINING THE RATE CONSTANTS OF ELEMENTARY ION-MOLECULE REACTIONS

***V. L. Tal'roze*** **and** ***E. L. Frankevich*** ***(Moscow)***

Summary

A new impulse method has been developed for measuring the rate constants of io
molecule reactions, in which direct observation of the reaction kinetics is carried ou
the ionization chamber of a mass spectrometer. By this method the rate constants h
been determined of the reactions

$$CH_4 + CH_4^+ = CH_5^+ + CH_3$$

and

$$H_2O + H_2O^+ = H_3O^+ + OH,$$

the values $11.6 \cdot 10^{-10}$ см³/mol. sec at 370° K and $8.5 . 10^{-10}$ см³/mol. sec at 410° K,
pectively being obtained.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 12

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ КОНДЕНСАЦИИ ОКИСЛОВ ЛИТИЯ, БЕРИЛЛИЯ, БОРА, КРЕМНИЯ И СВИНЦА

*Л. П. Фирсова и Ан. Н. Несмеянов*

В ряде ранее опубликованных работ [1—5] были приведены данные о давлению пара окислов лития, бериллия, бора, кремния и свинца, вычисленные из экспериментальных результатов измерения скоростей эффузии и испарения по формуле:

$$p,\ am = 2{,}2553 \cdot 10^{-3} G\,(T\,/\,M)^{1/2},$$

де $G$(*г/см² сек*) — скорость испарения или эффузии, $M$ — молекулярный ес компонента пара, $T$ — температура. Величины, полученные в результате такой обработки без учета коэффициентов конденсации соответствующих веществ, дают лишь нижний предел истинных давлений компонентов ара и верхний предел теплот сублимации. Для уточнения данных по еплотам испарения и давлению пара окислов лития, бериллия, бора, кремния, свинца необходимо знать величины коэффициентов конденсации этих окислов. Поскольку литературные данные о коэффициентах онденсации исследованных в настоящей работе окислов отсутствуют, ами было проведено экспериментальное определение этих величин.

## Экспериментальная часть

Методика измерения коэффициентов конденсации. Коэффициент конденсации окислов бериллия и свинца был пределен сопоставлением результатов измерения скоростей испарения открытой поверхности в вакуум и данных по давлению пара, равновесного с исследованными окислами, полученных методом Кнудсена (табл. 1).

Таблица 1

**Сравнение результатов измерений давления пара окислов бериллия и свинца, полученных методами Кнудсена и Лэнгмюра**

| Вещество | Метод измерения | $T$, °K | $p'_{эксп}$, *ат* | $p''_{рассч}$, *ат* | $\Delta p = p' - p''$, *ат* | $\Delta p/p''$, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Окись бериллия | Испарение с поверхности | 2128 | $3{,}89 \cdot 10^{-8}$ | $3{,}41 \cdot 10^{-8}$ | $0{,}48 \cdot 10^{-8}$ | 14,1 |
| | | 2153 | $5{,}14 \cdot 10^{-8}$ | $5{,}40 \cdot 10^{-8}$ | $0{,}26 \cdot 10^{-8}$ | 4,8 |
| | | 2183 | $8{,}61 \cdot 10^{-8}$ | $8{,}55 \cdot 10^{-8}$ | $0{,}06 \cdot 10^{-8}$ | 0,7 |
| | Эффузионный метод | 2373 | $1{,}49 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}45 \cdot 10^{-6}$ | $0{,}04 \cdot 10^{-6}$ | 2,8 |
| | | 2573 | $1{,}53 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}68 \cdot 10^{-5}$ | $0{,}15 \cdot 10^{-5}$ | 8,9 |
| Окись свинца | Испарение с поверхности | 939 | $4{,}26 \cdot 10^{-7}$ | $4{,}21 \cdot 10^{-7}$ | $0{,}05 \cdot 10^{-7}$ | 1,2 |
| | | 964 | $1{,}04 \cdot 10^{-6}$ | $8{,}94 \cdot 10^{-7}$ | $1{,}44 \cdot 10^{-7}$ | 16,1 |
| | | 1014 | $3{,}24 \cdot 10^{-6}$ | $1{,}08 \cdot 10^{-6}$ | $7{,}56 \cdot 10^{-6}$ | 70,0 |
| | Эффузионный метод | 1117 | $1{,}43 \cdot 10^{-4}$ | $8{,}13 \cdot 10^{-5}$ | $6{,}20 \cdot 10^{-5}$ | 76,0 |
| | | 1121 | $1{,}01 \cdot 10^{-4}$ | $8{,}91 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}20 \cdot 10^{-5}$ | 13,4 |

Примечание: в столбце $p'_{рассч.}$ приведены величины, вычисленные по уравнениям $\lg p = A - B/T \cdot 10^{-4}$, полученным методом наименьших квадратов из совместно обработанных экспериментальных данных метода Кнудсена и метода Лэнгмюра.

Для определения коэффициентов конденсации окислов лития, бор и кремния давление пара этих веществ измерялось по методу Кнудсен с применением эффузионных отверстий различных площадей и сопротив лений потоку газа (вариации размеров площади осуществлялись как из менением радиусов отверстий, так и изменением глубины их канала). Ве личины давления пара, полученные в этих опытах, приведены в табл. 2

Таблица 2

**Коэффициенты конденсации окислов лития, бора, кремния**

| Окисел | $A'$, *см²* | $p'$, *ат* | $A''$, *см²* | $p''$, *ат* | $T$, °K | $p'/p''$, % | $\alpha_{конд}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li_2O$ | $4{,}07\cdot10^{-3}$ | $2{,}15\cdot10^{-6}$ | $2{,}55\cdot10^{-4}$ | $2{,}16\cdot10^{-6}$ | 1400 | 99,48 | $6{,}47\cdot10^{-[illegible]}$ |
| | $4{,}07\cdot10^{-3}$ | $2{,}1\cdot10^{-6}$ | $2{,}76\cdot10^{-2}$ | $2{,}08\cdot10^{-6}$ | 1400 | 103,23 | $6{,}40\cdot10^{-[illegible]}$ |
| | $4{,}07\cdot10^{-3}$ | $2{,}1\cdot10^{-6}$ | $2{,}13\cdot10^{-2}$ | $2{,}05\cdot10^{-6}$ | 1400 | 104,88 | $3{,}21\cdot10^{-[illegible]}$ |
| | $2{,}55\cdot10^{-4}$ | $2{,}16\cdot10^{-6}$ | $2{,}76\cdot10^{-2}$ | $2{,}08\cdot10^{-6}$ | 1400 | 103,77 | $6{,}41\cdot10^{-[illegible]}$ |
| | $4{,}07\cdot10^{-3}$ | $3{,}82\cdot10^{-6}$ | $2{,}55\cdot10^{-4}$ | $3{,}83\cdot10^{-6}$ | 1432 | 99,66 | $9{,}83\cdot10^{-[illegible]}$ |
| | $3{,}93\cdot10^{-3}$ | $1{,}09\cdot10^{-5}$ | $2{,}55\cdot10^{-4}$ | $1{,}10\cdot10^{-5}$ | 1473 | 99,10 | $1{,}18\cdot10^{-[illegible]}$ |
| $B_2O_3$ | $1{,}66\cdot10^{-3}$ | $1{,}28\cdot10^{-5}$ | $6{,}36\cdot10^{-5}$ | $1{,}36\cdot10^{-5}$ | 1462 | 94,03 | $2{,}22\cdot10^{-[illegible]}$ |
| | $1{,}66\cdot10^{-3}$ | $1{,}28\cdot10^{-5}$ | $1{,}27\cdot10^{-2}$ | $1{,}26\cdot10^{-5}$ | 1462 | 98,33 | $5{,}73\cdot10^{-[illegible]}$ |
| | $6{,}36\cdot10^{-5}$ | $1{,}36\cdot10^{-5}$ | $1{,}27\cdot10^{-2}$ | $1{,}26\cdot10^{-5}$ | 1462 | 106,52 | $2{,}72\cdot10^{-[illegible]}$ |
| $SiO_2$ | $1{,}01\cdot10^{-2}$ | $1{,}17\cdot10^{-6}$ | $5{,}39\cdot10^{-4}$ | $1{,}44\cdot10^{-6}$ | 1739 | 81,23 | $3{,}62\cdot10^{-[illegible]}$ |
| | $1{,}01\cdot10^{-2}$ | $4{,}64\cdot10^{-7}$ | $5{,}39\cdot10^{-4}$ | $6{,}36\cdot10^{-7}$ | 1692 | 72,94 | $2{,}23\cdot10^{-[illegible]}$ |

Примечание: площадь сечения камеры $S = 1{,}131$ *см²*.

Для дополнительной оценки величины коэффициентов конденсаци окислов бериллия, бора и свинца исследовалась также зависимость измер емой величины давления пара от времени. Эксперименты, целью которы

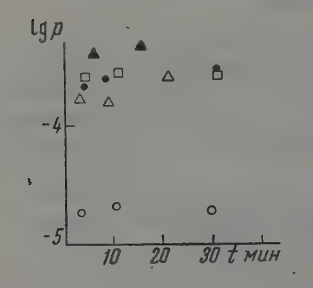



Рис. 1. Зависимость измеряемой величины давления пара от времени измерения для окислов бериллия, бора и свинца: ○ — окись бериллия, $\Delta t = 7$ мин., $T = 2605°$ K, $A = 2{,}74\cdot10^{-3}$ *см²*; ▲ — окись бора, $\Delta t = 7$ мин., $T = 1570°$ K, $A = 1{,}75\cdot10^{-3}$ *см²*; ● — окись бора, $\Delta t = 7$ мин., $T = 1560°$ K, $A = 1{,}75\cdot10^{-3}$ *см²*; □ — окись бора, $\Delta t = 7$ мин., $T = 1552°$ K, $A = 6{,}36\cdot10^{-5}$ *см²*; △ — окись свинца $\Delta t = 10$ мин., $T = 1151°$ K, $A = 9{,}73\cdot10^{-4}$ *см²*

являлось выяснение характера этой зависимости, проводились следу щим образом. В течение 2—4 мин. эффузионная камера нагревалась д заданной температуры. Короткая ($\Delta t = 7$—10 мин.) экспозиция, одинакова для всех опытов одной серии, начиналась через различные промежутки вр мени ($t_i$) с момента достижения в камере заданной температуры. Величин давлений пара веществ, полученные в результате проведенных опыто наносились на график $\lg p_i - t_i$, по характеру которого можно, по кра ней мере, качественно судить о величине коэффициента конденсации (р сунок).

Обработка экспериментальных данных. П скольку в пределах ошибок опытов результаты эффузионных измерен и данные, полученные по методу Лэнгмюра, совпадали (табл. 1), мож считать, что коэффициенты конденсации для окислов бериллия и свин близки к единице. Более точные количественные выводы относительно в

ичины коэффициента конденсации сделать в данном случае нельзя, так ак, во-первых, велик разброс экспериментальных данных, во-вторых, $_{Кн}$ близко к равновесному давлению, но не равно ему.

Относительно точности получаемых в подобных экспериментах значений коэффициентов конденсации так же, как и относительно надежности оответствующих величин, получаемых при сравнении результатов эффузионных опытов с разными площадями отверстий, нужно сказать, что на в огромной степени зависит от способа измерения температуры. Несмоя на сравнительно частое применение указанных методов [6—8] для пределения коэффициентов конденсации, в литературе мало уделено внимания этому вопросу. Наиболее правильным, несомненно, является изерение непосредственно температуры поверхности испаряющегося вещества. Весьма грубым можно считать в подобных случаях измерение температуры массы веществ, так как температура испаряющей поверхности в опытах с отверстиями различных диаметров при одной и той же температуре ассы для окислов сильно зависит от площади отверстия. Поэтому для определения коэффициентов конденсации указанным способом необходимо ибо измерять непосредственно температуру поверхности, либо вводить поравки, учитывающие зависимость разницы в температурах массы и поерхности вещества от диаметра эффузионного отверстия. В настоящей аботе использовались оба способа измерения температуры. Обработка езультатов эффузионных измерений с различными эффузионными отверстиями производилась по формуле:

$$\alpha = \frac{p'A' - p''A''}{S(p'' - p')}, \qquad (1)$$

де $p'$ и $p''$ — кажущиеся давления при эффузионных отверстиях плоадью $A'$ и $A''$ ($см^2$), соответственно, $S$ — сечение камеры Кнудсена (веичины $A'$, $A''$ и $S$ даны с учетом коэффициентов Клаузинга). Результаты роведенного расчета даны в табл. 2. Из них следует, что коэффициент онденсации окислов бора и лития близок к единице, у двуокиси кремния есколько отличается от единицы. Формула (1) является следствием соответствующих выражений, полученных Россманом и Ярвудом, примениых только в области очень малых отношений $A/S$ и недостаточно точо учитывающих зависимость $p_{Кн}$ от геометрических параметров камер и . д. Поэтому формула (1) имеет приближенный характер и позволяет лишь ачественно судить о коэффициенте конденсации.

Опыты по определению зависимости $p_{Кн}$ от $t_i$ (минуты) также дали озможность получить качественную оценку величин коэффициентов онденсации. Характер зависимости кажущегося давления от времени изерения (рисунок) показывает, что равновесное давление пара окислов ора, бериллия и свинца устанавливается в камере Кнудсена очень быстро, и это свидетельствует о близости коэффициента конденсации к единице. Занижение давления пара в опытах при малом $t_i$ (минуты) относительно евелико и, кроме того, может явиться следствием неравномерности нагрева вещества в камере в условиях этих опытов.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов удалось показать, что коэффициенты конденсации всех исследованных окислов, кроме двуокиси кремния, близки к единице. Отличие коэффициентов от единицы столь мало, что может, по-видимому, не учитываться при расчете авления пара из экспериментальных величин, полученных с точностью не более 20—30%. Относительно коэффициента конденсации окиси кремния нельзя еще сделать окончательного вывода, поскольку оценка сделана всего одним методом и точность измерений очень мала.

Небольшое отличие коэффициентов конденсации окислов от единицы вполне вероятно. Принимая во внимание многоступенчатый механизм испарения и конденсации, предложенный рядом авторов [9—12], мож-

но предполагать, что для окислов, испарение которых сопровождает почти всегда глубокими изменениями структуры и даже состава молек (главным образом за счет диссоциации и полимеризации молекул), ко денсация и испарение затруднены, и коэффициент конденсации долж быть меньше единицы.

## Выводы

Различными методами сделана оценка коэффициентов конденсац окислов лития, бериллия, бора, кремния и свинца.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
13. III. 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Белых, Ж. физ. химии, 34, 842, 1960.
2. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Фирсова, Ж. физ. химии, 34, 1032 , 1960.
3. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Фирсова, Ж. физ. химии, 34, 1200, 1960.
4. Ан. Н. Несмеянов, Л. П. Фирсова, Е. П. Исакова, Ж. физ. хими 34, 1699, 1960.
5. Л. П. Фирсова, Ан. Н. Несмеянов, Ж. физ. химии, 34, 1907, 1960.
6. R. Speiser, J. Speiser, J. Spretnak, Vacuum Metallurgy, Boston, 19 стр. 155.
7. R. Thorn, G. Winslow, J. Chem. Phys., 26, 186, 1957.
8. K. Motzfeeldt, J. Phys. Chem., 59, 139, 1955.
9. O. Knacke, I. Stranski, Progr. Metal Phys., 6, 181, 195.
10. O. Knacke, I. Stranski, G. Wolff, Z. phys. Chem., 198, 157, 1951.
11. B. Clampitt, D. German, J. Phys. Chem., 62, 438, 1958.
12. J. Hirth, G. Pound, J. Chem. Phys., 26, 1216, 1957.

---

## DETERMINATION OF THE COEFFICIENTS OF CONDENSATION OF LITHIUM, BERYLLIUM, BORON, SILICON AND LEAD OXIDES

*L. P. Firsova* and *An. N. Nesmeyanov* (*Moscow*

Summary

The coefficients of condensation of lithium, beryllium, boron, silicon and lead oxi have been evaluated by comparison of the experimental data on the vapor pressures the compounds obtained by the Langmuir and Knudsen methods. The values for the c densation of the oxides are close to unity.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 12

# КРИОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $SnCl_4$—RCOOH

*Т. Н. Сумарокова, И. Г. Литвяк и Т. Ф. Валежанина*

На диаграммах физико-химического анализа жидкой фазы систем $SnCl_4$ — RCOOH [1—7] получают отражение соединения $SnCl_4 \cdot 3RCOOH$, но не отражается образование соединений $SnCl_4 \cdot 2RCOOH$. Комплексные соединения состава $SnCl_4 \cdot 2RCOOH$ были до нас получены в индивидуальном состоянии только для бензойной [8] и уксусной [2, 3] кислот. Одному

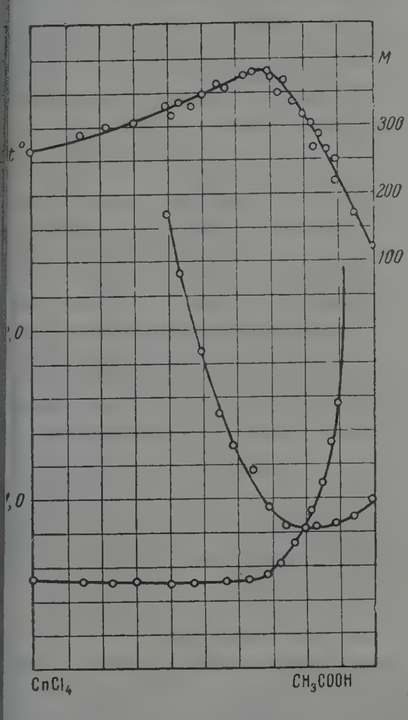



Рис. 1. Зависимость депрессии и молекулярного веса от состава системы $SnCl_4$ — $CH_3COOH$; криоскопический растворитель—$C_6H_6$

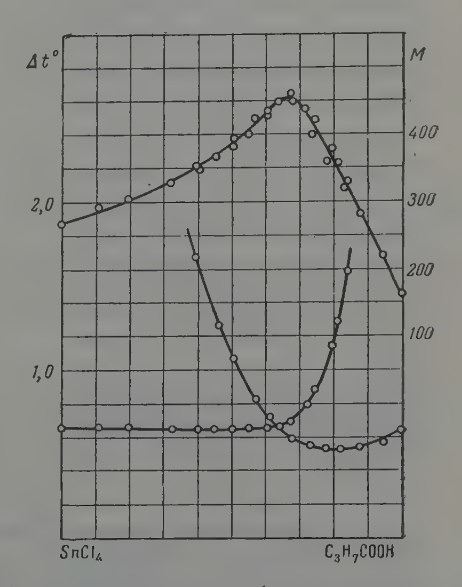



Рис. 2. Зависимость депрессии и молекулярного веса от состава системы $SnCl_4$ — $C_3H_7COOH$; криоскопический растворитель — $C_6H_6$

из авторов совместно с Э. Ярмухамедовой [9] удалось на основании криоскопических измерений в $CCl_3COOH$ показать существование соединения $SnCl_4 \cdot 2NH_2CH_2COOH$, а затем выделить это соединение в свободном состоянии. Так как комплексные соединения $SnX_4 \cdot 2RCOOH$ являются неэлектролитами, то криоскопический метод особенно удобен для исследования образования этих соединений.

В связи с этим мы предприняли криоскопическое исследование систем $SnCl_4$ — RCOOH.

## Экспериментальная часть

Хлорное олово готовилось непосредственным действием сухого хлора на мета лическое олово. Полученный продукт кипятился над металлическим оловом до полно удаления свободного хлора и затем трижды перегонялся над $P_2O_5$; фракция, кипящ при 109,5° и давлении 692 *мм*, запаивалась в ампулы в специальном приборе, из к торого предварительно при помощи $P_2O_5$ удалялась влага. Бензойная кислота (возг нанная) фирмы Кальбаум трижды перекристаллизовывалась из воды, т. пл. 121,7 Остальные карбоновые кислоты сушились над прокаленным $CuSO_4$, перегонялис

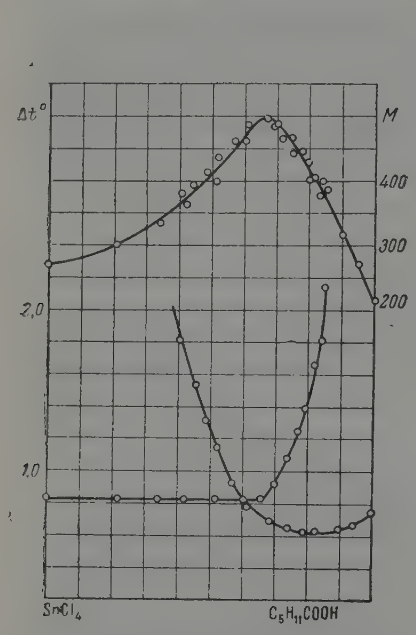



Рис. 3. Зависимость депрессии и молекулярного веса от состава системы $SnCl_4$ — $C_5H_{11}COOH$; криоскопический растворитель — $C_6H_6$.

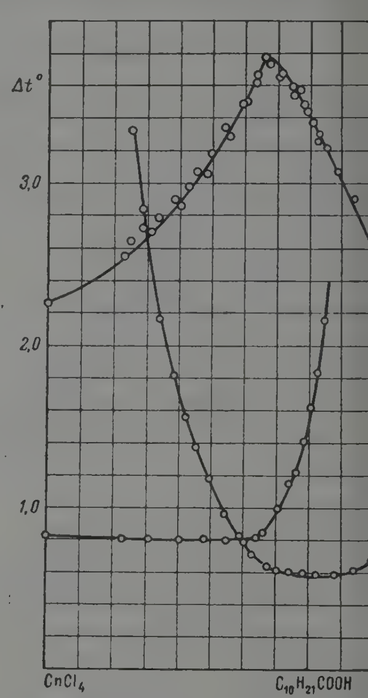



Рис. 4. Зависимость депрессии и мол кулярного веса от состава систем $SnCl_4$ — $C_{10}H_{21}COOH$; криоскопическ растворитель — $C_6H_6$

и затем фракционированно вымораживались. Полученные препараты характеризов лись константами: $CH_2ClCOOH$ — т. пл. 62,9°; $CH_3COOH$ — 16,67°; $C_3H_7COOH$ (—4,5°); $C_5H_{11}COOH$ — (—3°); $C_{10}H_{21}COOH$ — 69,5°, $C_{17}H_{33}COOH$ — 14°. Бензол «д криоскопии» очищался серной кислотой, затем щелочным раствором $KMnO_4$ и мета лической ртутью, после чего сушился над металлическим натрием и перегонялс Лучшая фракция бензола подвергалась фракционированному вымораживанию и пер гонке: т. пл. — 5,5°.

Криоскопическому исследованию были подвергнуты следующие с стемы:

$$SnCl_4 — CH_3COOH, \quad SnCl_4 — C_3H_7COOH,$$

$$SnCl_4 — C_5H_{11}COOH, \quad SnCl_4 — C_{10}H_{21}COOH,$$

$$SnCl_4 — C_{17}H_{33}COOH, \quad SnCl_4 — C_6H_5COOH \text{ и } SnCl_4 — CH_2ClCOOH.$$

Результаты измерений представлены в виде диаграмм депрессия состав и молекулярный вес — состав на рис. 1—7. Из рассмотрен

[ри]с. 1—6 видно, что по мере прибавления карбоновых кислот ($CH_3COOH$, [C_6]$H_5COOH$, $C_3H_7COOH$, $C_5H_{11}COOH$, $C_{10}H_{21}COOH$ и $C_{17}H_{33}COOH$) к [бе]нзольному раствору хлорного олова депрессия остается постоянной, почти [д]о 33 мол.% хлорного олова, а затем растет. Такая зависимость депрессии [о]т состава показывает, что в комплексное соединение входит одна моле[к]ула хлорного олова. При обратном введении реагентов, т. е. по мере [п]рибавления все возрастающих количеств хлорного олова к бензольному [ра]створу карбоновой кислоты депрессия сначала падает, достигает своего [м]инимального значения в области концентраций 25—30 мол.% хлорного [ол]ова и затем резко возрастает. [Т]акой ход кривой зависимости де[п]рессии от состава свидетельствует [о] взаимодействии компонентов си[с]темы и о том, что в состав комп[л]ексного соединения входит боль[ш]е одной молекулы карбоновой [к]ислоты. Если бы взаимодействие [м]ежду хлорным оловом и карбо[н]овыми кислотами происходило [н]ацело и останавливалось на [с]тадии образования соединения [1] : 2, то минимальная депрессия [р]авнялась бы 1/2 первоначальной [д]епрессии. Так как, однако, при [п]рибавлении хлорного олова к бен[з]ольному раствору карбоновой [к]ислоты (вследствие избытка кис[л]оты по сравнению с хлорным оло[в]ом) создаются благоприятные ус[л]овия для образования соединений [1] : 3 и 1 : 4 (более богатых содер[ж]анием карбоновой кислоты), ко[т]орые являются электролитами, [т]о депрессия в точке эквива[л]ентности соответственно рав[н]ялась бы $^2/_3$ или $^3/_4$ перво[н]ачальной депрессии. В изученных системах минимальное значение [д]епрессии лежит между первоначальным значением и 1/2 этой деп[р]ессии. Это объясняется тем, что в системах, образуемых хлорным [о]ловом с карбоновыми кислотами, возникает несколько соединений, которые находятся между собою в сложном, сопряженном равновесии. На рис. 1—6 представлены также диаграммы молекулярный вес — со[с]тав. Из этих диаграмм видно, что кривые молекулярного веса проходят через максимум, положение которого приходится на 33—35 мол.% хлорного олова, отражая образование соединения 1 : 2.

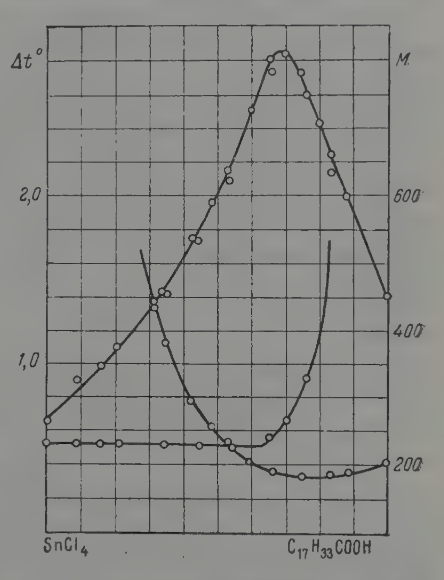



Рис. 5. Зависимость депрессии и молекулярного веса от состава системы $SnCl_4$ — $C_{17}H_{33}COOH$; криоскопический растворитель — $C_6H_6$

По мере прибавления монохлоруксусной кислоты к бензольному раствору хлорного олова имеет место непрерывный рост депрессии, при добавлении же хлорного олова к раствору монохлоруксусной кислоты в бензоле происходит сначала очень незначительное падение депрессии, а затем рост ее. Эти кривые, так же как и кривая зависимости молекулярного веса от состава, указывают на взаимодействие компонентов, которое не идет до конца (рис. 7).

Молекулярные веса $CH_3COOH$, $CH_2ClCOOH$, $C_6H_5COOH$, $C_3H_7COOH$, $C_5H_{11}COOH$, $C_{10}H_{21}COOH$, измеренные в бензоле, отвечают димерному [с]троению.

Таким образом, криоскопическое исследование показало, что при взаимодействии хлорного олова с карбоновыми кислотами образуются соединения $SnCl_4 \cdot 2RCOOH$.

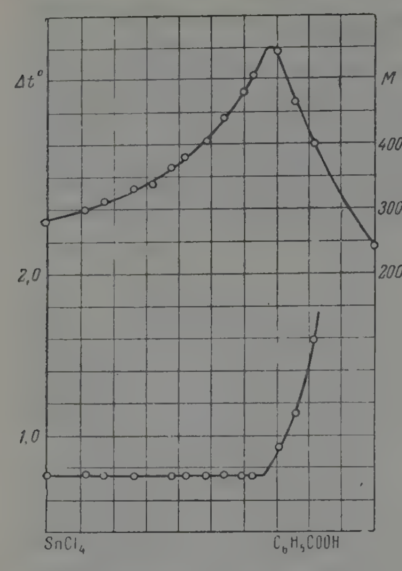



Рис. 6. Зависимость депрессии и молекулярного веса от состава системы $SnCl_4$ — $C_6H_5COOH$; криоскопический растворитель — $C_6H_6$

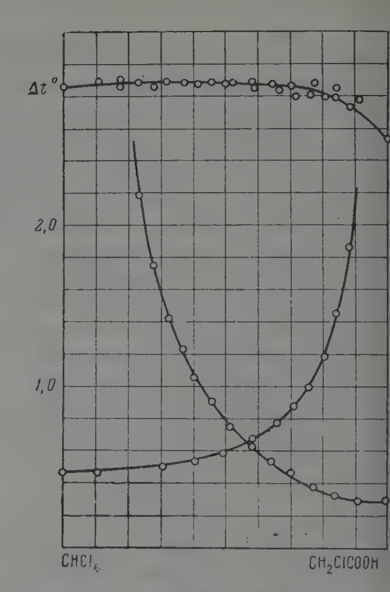



Рис. 7. Зависимость депрессии и м[олекулярного] веса от состава систем[ы] $SnCl_4$ — $CH_2ClCOOH$; криоскопическ[ий] растворитель — $C_6H_6$

## Выводы

1. Криоскопическим методом исследованы системы $SnCl_4$ — $CH_3COO$[H], $SnCl_4$ — $C_6H_5COOH$, $SnCl_4$ — $C_3H_7COOH$, $SnCl_4$ — $C_5H_{11}COOH$, $SnCl_4$ — $C_{10}H_{21}COOH$, $SnCl_4$ — $C_{17}H_{33}COOH$ и $SnCl_4$ — $CH_2ClCOOH$. Установлен[о], что на диаграммах депрессия — состав и молекулярный вес — сост[ав] отражается образование соединений $SnCl_4 \cdot 2RCOOH$. Соединения тако[го] состава получены и описаны в литературе для бензойной, уксусной и ам[и]ноуксусной кислот.

2. Установлено, что молекулярные веса карбоновых кислот ($CH_3COO$[H], $C_6H_5COOH$, $CH_2ClCOOH$, $C_3H_7COOH$, $C_5H_{11}COOH$ и $C_{10}H_{21}COOH$) [в] бензоле отвечают димерному строению.

Академия наук КазССР
Институт химии

Поступила
13. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Stranathan, J. Strong, J. Phys. Chem., **31**, 1420, 1927.
2. М. Усанович, Е. Калабановская Ж. общ. химии, **17**, 1235, 194
3. М. Усанович, Е. Калабановская, Изв. Сектора платины. ИОН[Х] АН СССР, вып. 21, 230, 1948.
4. Т. Сумарокова, Ф. Яковлева, Изв. Сектора платины. ИОНХ АН ССС[Р], вып. 25, 85, 1950.
5. Ф. Яковлева, Т. Сумарокова, Изв. АН КазССР, Сер. хим., 6, 39, 195
6. Ф. Яковлева, Т. Сумарокова, Изв. АН КазССР, Сер. хим., 6, 54, 195
7. М. И. Усанович, Н. Шиханова, Изв. Сектора платины. ИОНХ А[Н] СССР, вып. 25, 92, 1950.
8. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1922, стр. 81, 90.
9. Т. Сумарокова, Э. Ярмухамедова, Ж. общ. химии, **26**, 3295, 195

### CRYOSCOPIC STUDY OF $SnCL_4$—RCOOH SYSTEMS

*T. N. Sumarokova, I. G. Litviak* and *T.F. Valezhanina* (*Alma-Ata*)

Summary

Systems formed by tin (IV) chloride and carboxylic acids have been investigated by t[he] cryoscopic method. The existence of compounds of the type $SnCl_4 \cdot 2RCOOH$ has be[en] established.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 12

# О КРИОСКОПИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

*Т. Н. Сумарокова, Т. В. Медведева и И. Г. Литвяк*

Исследованиям взаимодействия пиридина с карбоновыми кислотами посвящено ного работ. А. Б. Басков [1] по диаграмме плавкости установил существование соединния бензойной кислоты с пиридином эквимолекулярного состава. Тсакалотос [2] змерил вязкость и плотность системы пиридин — масляная кислота и сделал заключеие об образовании соединения $2C_5H_5N\cdot 3C_3H_7COOH$. Изотерма вязкости системы пиидин — уксусная кислота проходит через максимум при 78 мол.% кислоты. В. В. Удонко и Р. П. Айрапетова [3] произвели измерения электропроводности, вязкости и лотности системы пиридин — муравьиная кислота и на основании полученных реультатов пришли к выводу о существовании соединения $C_5H_5N\cdot 3HCOOH$. . К. Цветкова [4] исследовала плавкость систем $C_5H_5N$ — $CH_2ClCOOH$ $C_5H_5N$ — $CCl_3COOH$ и установила наличие соединений $C_5H_5N\cdot 2CH_2ClCOOH$, $C_5H_5N\cdot 2CCl_3COOH$ и $C_5H_5N\cdot CCl_3COOH$. Е. А. Бектуров и М. И. Усанович [5, 6] иследовали систему $C_5H_5N$ — $CH_2ClCOOH$ во времени методами физико-химического нализа жидкой фазы. Авторы пришли к выводу об образовании соединений $C_5H_5N\cdot$ $H_2ClCOOH$ и $C_5H_5N\cdot 2CH_2ClCOOH$. Наиболее детальному исследованию подвергалась истема $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$. А. С. Наумова [7] насчитывает 26 работ, посвященных зучению различных свойств системы $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$. Из этих работ вытекает озможность существования соединений: $C_5H_5N\cdot CH_3COOH$, $C_5H_5N\cdot 3CH_3COOH$, $C_5H_5N\cdot 4CH_3COOH$, $3C_5H_5N\cdot 2CH_3COOH$, $2C_5H_5N\cdot 3CH_3COOH$. А. С. Наумова на осовании измерений электропроводности пришла к выводу о несомненном существоваии соединений $C_5H_5N\cdot 4CH_3COOH$ и $2C_5H_5N\cdot 3CH_3COOH$. Суиринген и Росс [8] изуили систему $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$ методом термического анализа и заключили об бразовании соединений $C_5H_5N\cdot CH_3COOH$ и $C_5H_5N\cdot 4CH_3COOH$. Существование содинения $C_5H_5N\cdot CH_3COOH$ подтверждено работой Пушина и Риковского [9]. Лакшмаан изучил спектры комбинационного рассеяния смесей пиридина с уксусной [10], асляной и пропионовой [11] кислотами и пришел к заключению о существовании соединений $C_5H_5N\cdot 4RCOOH$. На рентгенограммах растворов пиридина в $HCOOH$, $CH_3COOH$ и $C_2H_5COOH$ отражается взаимодействие компонентов [12]. Гурвиц, Михальик и Погоржельская [13] исследовали взаимодействие пиридина с уксусной кислотой разбавленных бензольных растворах методом определения диэлектрической поляриации. Авторы сделали вывод об образовании соединений: $C_5H_5N\cdot CH_3COOH$, $C_5H_5N\cdot$ $2CH_3COOH$, $C_5H_5N\cdot 3CH_3COOH$ и $C_5H_5N\cdot 4CH_3COOH$. Мержецкий [14] исследовал нтенсивность линий спектров комбинационного рассеяния растворов пиридина в ксусной кислоте. Он обнаружил новую линию при 1003 *см*$^{-1}$, интенсивность которой максимальна для смеси эквимолекулярного состава. Л. Собчик и Я. К. Сыркин [15] изучии диэлектрическую поляризацию систем, образуемых пиридином с уксусной, пропионоой, хлоруксусной, бензойной, трихлоруксусной и пикриновой кислотами. Авторы делали заключение, что в неполярных растворителях (бензоле) не происходит элекролитической диссоциации комплексных соединений и что они образуются лишь за чет водородной связи. И. А. Шека [16, 17], разработавший метод физико-химического нализа, основанный на измерении диэлектрических свойств, пришел к выводу, что относительно разбавленных растворах бензола (0,1—1 *моль/л*) образуется эквимоекулярное соединение, в концентрированных же растворах существует соединение $C_5H_5N\cdot 2CH_3COOH$. Венкатесан и Сурьянараян [18] произвели измерения электророводности, вязкости, удельного объема и показателя преломления системы $C_5H_5N$— $CH_3COOH$ и установили, что максимальные значения свойств приходятся на 83 мол.% кислоты.

Таким образом, из литературных данных с несомненностью вытекает существование соединений $C_5H_5N\cdot CH_3COOH$ и $C_5H_5N\cdot 2CH_3COOH$. В то же самое время некоторые исследователи пришли к выводу о существовании соединений, более богатых содержанием карбоновой кислоты.

Желая разобраться в этих противоречиях и установить истинную картину, мы решили подвергнуть криоскопическому исследованию систему

$C_5H_5N - CH_3COOH$. Кроме того, мы решили таким же способом изу-чить взаимодействие в системе $C_5H_5N - RCOOH - SnCl_4$, рассчитыва получить дополнительные сведения о поведении двойных систем $C_5H_5N$ - RCOOH, а также синтезировать новые комплексные соединения хлор ного олова.

В настоящей работе приводятся результаты криоскопического исследо вания системы $C_5H_5N - CH_3COOH$ и $C_5H_5N - CH_3COOH - SnCl$ произведенное в бензоле, и системы $C_5H_5N - CH_2ClCOOH - SnCl_4$ [ в уксусной кислоте.

## Экспериментальная часть

Бензол, уксусная и монохлоруксусная кислоты, а также хлорно олово готовились согласно [19]. Пиридин марки «ч» подвергался перегон ке и сушке над KOH, после чего трижды перегонялся. Фракция, кипящая при 112,2° и давлении 698 *мм*, собиралась и запаивалась в ампулы.

Экспериментальная работа состояла в криоскопическом исследовании, проводимом по методике, описанной в других работах [20—23], синтезе соединений и их анализе.

Система $C_5H_5N - CH_3COOH - SnCl_4$ (криоскопический раствори-

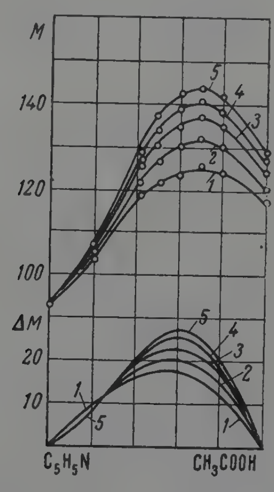



Рис. 1

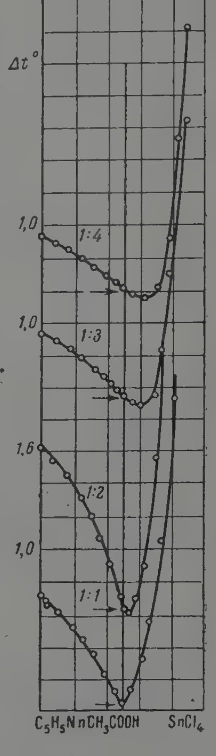



Рис. 2

1. Рис. 1 Зависимость молекулярного веса от состава системы $C_5H_5N - CH_3COOH$; *1* — изоконцентрата — 0,025 *моль*/1000 *г*; *2*—0,050; *3*—0,075; *4*—1,00; *5*—1,25; криоскопический растворитель — $C_6H_6$

2. Рис. 2. Зависимость депрессии от состава системы $C_5H_5N - CH_3COOH - SnCl_4$; криоскопический растворитель — $C_6H_6$

тель — бензол). Результаты криоскопического исследования двой ной системы $C_5H_5N - CH_3COOH$ представлены в виде диаграммы м лекулярный вес — состав (рис. 1). Из рассмотрения рисунка видн что кривые зависимости молекулярного веса (изоконцентраты) вогнут к оси состава, что указывает на взаимодействие компонентов. Ма

мальное отклонение величины молекулярного веса от аддитивной ямой (изоконцентрата *1*) приходится на эквимолекулярный состав, е. отражает образование соединения $C_5H_5N \cdot CH_3COOH$. При переходе изоконцентраты *1* к изоконцентрате *5* наблюдается сдвиг максимума сторону $CH_3COOH$. Это связано, по-видимому, с существованием в бо-е концентрированных растворах также и соединения $C_5H_5N \cdot 2CH_3COOH$.

В связи с тем, что в литературе содержатся указания на образование системе $C_5H_5N — CH_3COOH$ соединений различного состава, мы решили двергнуть криоскопическому титрованию соответствующие смеси пирина с уксусной кислотой (1 *моль* $C_5H_5N$ на 1, 2, 3 и 4 *моля* $CH_3COOH$) орным оловом. Результаты криоскопических измерений представлены рис. 2. Из рисунка видно, что по мере прибавления хлорного олова раствору пиридина и уксусной кислоты (смесь состава 1 : 1) в бензоле блюдается падение депрессии почти до нуля, после чего депрессия резко зрастает. Падение депрессии объясняется тем, что хлорное олово уво-т из раствора пиридин и уксусную кислоту в виде плохо растворимого мплексного соединения $SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$. Об образовании ком-лексного соединения такого состава свидетельствует сингулярная точка кривой зависимости депрессии от состава, соответствующая минималь-й величине депрессии 0,060° и приходящаяся на эквимолекулярное от-шение компонентов.

На кривых криоскопического титрования смесей 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4 нгулярная точка при 50 мол.% исчезает, но появляется минимум. ри переходе от смеси 1 : 2 к смеси 1 : 4 наблюдается уплощение ми-имума и сдвиг его в сторону хлорного олова.

Во всех случаях при криоскопическом титровании смесей пиридина уксусной кислотой (в отношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4) хлорным оловом мело место образование осадков. Для установления состава этих осадков ы произвели синтез соединений в тех же условиях, т. е. к бензольным створам смесей пиридина с уксусной кислотой (стехиометрические от-шения 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4) по каплям на холоду добавляли рассчи-нное количество хлорного олова. Выпавшие при этом осадки отделялись маточного раствора, промывались бензолом, высушивались в вакуум-ксикаторе над $P_2O_5$ и затем анализировались на содержание в них олова хлора.

Приводим результаты анализов этих осадков.

Смесь состава: $SnCl_4 : C_5H_5N : CH_3COOH$ — 1 : 1 : 1.
Найдено %: Sn — 29,98; 30,08; 29,89; 30,28;
Cl — 35,25; 35,37; 35,32; 35,51.

Смесь состава: 1 : 1 : 2.
Найдено %: Sn — 29,95; 30,05; 29,88; 30,04; 29,82; 29,94;
Cl — 35,30; 35,05; 35,98.

Смесь состава: 1 : 1 : 3
Найдено %: Sn — 30,22; 29,70; 29,90;
Cl — 35,77; 35,87; 35,64; 35,70.

Смесь состава: 1 : 1 : 4.
Найдено %: Sn — 29,68; 29,93; 29,90;
Cl — 35,42; 35,57; 35,75; 35,50.

$nCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$. Вычислено %: Sn — 29,94; Cl — 35,48.

Результаты анализа показывают, что во всех случаях при действии лорного олова на смеси пиридина и уксусной кислоты различного со-ава в осадок выпадает одно и то же вещество, представляющее собою омплексное соединение $SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$. Это соединение плохо астворяется в органических растворителях, плавится при 128°, при олее сильном нагревании разлагается с выделением $CH_3COOH$.

Результаты криоскопического исследования системы $SnCl_4$ — $C_5H_5N$ $CH_3COOH$ (рис. 2) могут найти себе объяснение в подсчете числа част до реакции (в исходных растворах) и после реакции (в точке эквивале ности). При подсчете числа частиц мы исходили из следующих факто 1) образования соединения $SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$ во всех случа и выпадения его в осадок, 2) существования только димерных молек уксусной кислоты в разбавленных бензольных растворах [19] и 3) о сутствия электролитической диссоциации соединений пиридина с укс ной кислотой в бензоле, т. е. существования молекулярных соединен пиридина с уксусной кислотой [15], подтверждаемого нашими криоско ческими измерениями молекулярных весов.

Ниже мы приводим уравнения реакций, записанные в предположен существования различных соединений пиридина с уксусной кислот (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4) и соответствующие этим реакциям отношен депрессии в точке эквивалентности к первоначальной депрессии:

1. а) $C_5H_5N \cdot CH_3COOH + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N \rightarrow$ осадок, $\Delta t_э = 0{,}06°$.

2. а) $C_5H_5N \cdot 2CH_3COOH + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N + {}^1/_2\,(CH_3COOH)_2$, $\Delta t_э = {}^1/_2\,\Delta t_н$.

   б) $C_5H_5N \cdot CH_3COOH + {}^1/_2\,(CH_3COOH)_2 + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N + {}^1/_2\,(CH_3COOH)_2$, $\Delta t_э = {}^1/_3\,\Delta t_н$.

3. а) $C_5H_5N \cdot 3CH_3COOH + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N + (CH_3COOH)_2$, $\Delta t_э =$ co

   б) $C_5H_5N \cdot 2CH_3COOH + {}^1/_2\,(CH_3COOH)_2 + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N + (CH_3COOH)_2$, $\Delta t_э = {}^2/_3\,\Delta t_н$.

   в) $C_5H_5N \cdot CH_3COOH + (CH_3COOH)_2 + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N + (CH_3COOH)_2$, $\Delta t_э = {}^1/_2\,\Delta t_н$.

4. а) $C_5H_5N \cdot 4CH_3COOH + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N + {}^3/_2\,(CH_3COOH)_2$, $\Delta t_э = {}^3/_2\,\Delta t_н$.

   б) $C_5H_5N \cdot 3CH_3COOH + {}^1/_2\,(CH_3COOH)_2 + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N + {}^3/_2\,(CH_3COOH)_2$, $\Delta t_э = \mathrm{const}$.

   в) $C_5H_5N \cdot 2CH_3COOH + (CH_3COOH)_2 + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N + {}^3/_2\,(CH_3COOH)_2$, $\Delta t_э = {}^3/_4\,\Delta t_н$.

   г) $C_5H_5N \cdot CH_3COOH + {}^3/_2\,(CH_3COOH)_2 + SnCl_4 \rightarrow SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N + {}^3/_2\,(CH_3COOH)_2$, $\Delta t_э = {}^3/_5\,\Delta t_н$.

Из рассмотрения уравнений реакций 1—4 видно, что депрессия в т ке, отвечающей эквимолекулярному отношению, должна составл строго определенную долю первоначальной депрессии, зависящую от с тава соединения пиридина с уксусной кислотой.

1. При криоскопическом титровании смеси $C_5H_5N \cdot 2CH_3COOH$ хлорн оловом депрессия должна быть равна ${}^1/_2$ первоначальной (уравнение 2 в предположении о существовании соединения $C_5H_5N \cdot 2CH_3COOH$ и первоначальной, в предположении о существовании в растворе соединен $C_5H_5N \cdot CH_3COOH$ (уравнение 2б). Опыт показывает, что в точке экви лентности депрессия (за вычетом депрессии, создаваемой растворимост соединения $SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$ и равной 0,06°) близка к ${}^1/_3$ пер начальной:

$$\Delta t_{выч} = 1{,}635° \cdot {}^1/_3 = 0{,}545°; \quad \Delta t_{эксп} = 0{,}655° - 0{,}06° = 0{,}595°.$$

Отсюда вытекает, что экспериментально найденная величина депресс совпадает с рассчитанной в предположении о существовании эквимоле лярного соединения пиридина с уксусной кислотой. В то же самое вре эти данные показывают, что в растворе не существует соединения $C_5H_5$ $\cdot 2CH_3COOH$, так как в этом случае депрессия должна равняться ${}^1/_2$ пер начальной.

2. При криоскопическом титровании смеси $C_5H_5N : 3CH_3COOH$ хлорным оловом депрессия должна оставаться постоянной, в предположении существовании соединения $C_5H_5N \cdot 3CH_3COOH$ (уравнение 3а), равняться $^2/_3$ первоначальной, в предположении о существовании соединения $C_5H_5N \cdot 2CH_3COOH$ (уравнение 3.б), и, наконец, равна $^1/_2$ первоначальной, в предположении о существовании соединения $C_5H_5N \cdot CH_3COOH$ (уравнение 3в). Опыт показывает, что в точке, отвечающей эквивалентному отношению компонентов, депрессия равна $^1/_2$ первоначальной:

$$\Delta t_{\text{выч}} = 1{,}070° \cdot {}^1/_2 = 0{,}535°;$$

$$\Delta t_{\text{эксп}} = 0{,}590° - 0{,}06° = 0{,}530°.$$

Следовательно, и в этом случае в бензольном растворе существует соединение пиридина с уксусной кислотой 1 : 1 и не существуют соединения 1 : 2 и 1 : 3.

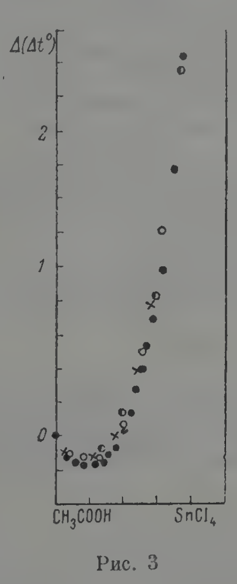



Рис. 3

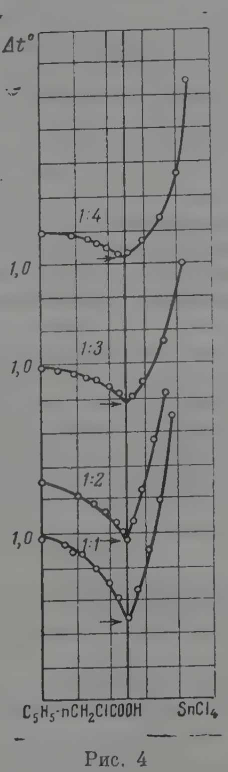



Рис. 4

3. Рис. 3. Зависимость депрессии от состава системы $CH_3COOH$ — $SnCl_4$; криоскопический растворитель — $C_6H_6$

Рис. 4. Зависимость депрессии от состава системы $C_5H_5N$ — $CH_2ClCOOH$ — $SnCl_4$; криоскопический растворитель — $C_6H_6$

3. При криоскопическом титровании смеси $C_5H_5N : 4CH_3COOH$ хлорным оловом депрессия должна равняться $^3/_2$ первоначальной, в предположении о существовании соединения $C_5H_5N \cdot 4CH_3COOH$ (уравнение 4а), оставаться постоянной, в предположении о существовании соединения $C_5H_5N \cdot 3CH_3COOH$ (уравнение 4б), равняться $^3/_4$ первоначальной, в предположении о существовании соединения $C_5H_5N \cdot 2CH_3COOH$ (уравнение 4в) и, наконец, равняться $^3/_5$ первоначальной, в предположении о существовании соединения пиридина с уксусной кислотой $C_5H_5N \cdot CH_3COOH$ (уравнение 4г). Опыт показывает, что в точке, отвечающей эквимолекулярному отношению компонентов в системе $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$ — $SnCl_4$)

депрессия равна 3/5 первоначальной:

$$\Delta t_{выч} = 0{,}940° \cdot {}^3/_5 = 0{,}564°;$$

$$\Delta t_{эксп} = 0{,}600° - 0{,}06° = 0{,}540°.$$

Мы видим, что и в данном случае в растворе существует соединение эк молекулярного состава и не существуют соединения 1 : 2, 1 : 3 и 1 :

Наличие минимума депрессии на кривых *2*, *3* и *4* (рис. 2) и его пос пенный сдвиг в сторону хлорного олова при переходе от смеси 1 : 2 к сме 1 : 4 происходит вследствие связывания избыточной, не вошедшей в ре цию уксусной кислоты хлорным оловом. Кривая криоскопического тит вания уксусной кислоты хлорным оловом проходит через размытый ми мум при 20 мол.% хлорного олова [19]. В связи с этим мы пересчита состав (для смесей $C_5H_5N : 2CH_3COOH - SnCl_4$; $C_5H_5N : 3CH_3COOH - SnC$ $C_5H_5N : 4CH_3COOH - SnCl_4$) в области концентраций 50—100 мол. хлорного олова на двойную систему $CH_3COOH - SnCl_4$ и вычисли изменение депрессии для всех случаев. Эти результаты мы сопостави с изменением депрессии в двойной системе $CH_3COOH - SnCl_4$ (рис. На этом рисунке видно, что точки, относящиеся к смесям 1 : 2, 1 : 3 1 : 4, повторяют ход депрессии системы $CH_3COOH - SnCl_4$.

Такое совпадение зависимости депрессии от концентрации подтв ждает наше толкование постепенного сдвига минимума депрессии в сторо хлорного олова при переходе от смеси 1 : 2 к смеси 1 : 4.

Все полученные нами данные показывают, что в растворе уксус кислоты и пиридина в бензоле существует только одно соединение, от чающее эквимолекулярному составу. Соединения 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4 существуют в разбавленных бензольных растворах.

Таким образом, на примере криоскопического титрования смесей п ридина с уксусной кислотой хлорным оловом показано новое приме ние этого метода.

С и с т е м а $C_5H_5N - CH_2ClCOOH - SnCl_4$ (к р и о с к о п и ч с к и й р а с т в о р и т е л ь — у к с у с н а я к и с л о т а). Взаим действие в системе $C_5H_5N - CH_2ClCOOH - SnCl_4$ изучалось путем кр оскопического титрования смесей пиридина с монохлоруксусной кислот (в отношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4) хлорным оловом и анализа образу щихся при этом осадков.

Приводим результаты анализа осадков.

Смесь состава: $SnCl_4 : C_5H_5N : CH_2ClCOOH$ — 1 : 1 : 2.
Найдено %: Sn — 24,96; 24,39; 24,83; 24,66; 24,44; 24,19; Cl — 43,14.

Смесь состава: — 1 : 1 : 3.
Найдено %: Sn — 24,23; 24,56; 24,31; 24,34; 24,26; Cl — 42,93.

Смесь состава: — 1 : 1 : 4.
Найдено %: Sn — 24,38; 24,89; 24,61; 24,02; 24,11; 24, 29; Cl — 42,68.
$[SnCl_6] \cdot (C_5H_5NH)_2$. Вычислено %: Sn — 24,14; Cl — 43,26.

Анализ осадков показывает, что во всех случаях при смешении хлорн олова со смесями пиридина с монохлоруксусной кислотой образовал одно и то же соединение, отвечающее формуле $[SnCl_6]^{2-}(C_5H_5NH)$ Образование такого соединения может быть объяснено сольволизо протекающим по уравнениям:

5. $2(CH_2ClCOOH \cdot C_5H_5N) + SnCl_4 \rightarrow [SnCl_4(CH_2ClCOO)_2]^{2-} + 2C_5H_5NH^+$
6. $[SnCl_4(CH_2ClCOO)_2]^{2-} + SnCl_4 \rightarrow [SnCl_6]^{2-} + SnCl_2(CH_2ClCOO)_2$

7. $2(CH_2ClCOOH \cdot C_5H_5N) + 2SnCl_4 \rightarrow SnCl_2(CH_2ClCOO)_2 + \underbrace{[SnCl_6]^{2-} \cdot 2C_5H_5NH^+}_{осадок}$

Криоскопическое титрование смесей пиридина с монохлоруксусн кислотой (в отношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4) хлорным оловом в укс ной кислоте представлено на рис. 4. Из рисунка видно, что по мере приба

..ния все возрастающих количеств хлорного олова к раствору смеси пириди-.. с монохлоруксусной кислотой 1 : 1 в уксусной кислоте депрессия резко ..дает до 50 мол.%, после чего сильно возрастает. Аналогичный ход де..рессии наблюдается и при криоскопическом титровании смесей пиридина .. монохлоруксусной кислотой, находящихся в отношении 1 : 2, .. : 3 и 1 : 4. Сопоставление кривых зависимости депрессии от состава ..оказывает, что по мере увеличения содержания монохлоруксусной кис..лоты в смесях с пиридином относи..тельное падение депрессии до точки ..эквивалентности уменьшается.

| Отношение $C_5H_5N$ : $CH_2ClCOOH$ | Депрессия, °С | |
|---|---|---|
| | вычисл. | найдено |
| 1 : 1 | 0,480 | 0,500 |
| 1 : 2 | 0,982 | 0,970 |
| 1 : 3 | 0,800 | 0,790 |
| 1 : 4 | 1,032 | 1,035 |

.. Ход кривых зависимости депрессии .. состава и положение сингулярной ..точки на диаграммах также объясняется ..наличием сольволиза. Действительно, .. рассмотрения уравнений реакций 5, .. и 7 видно, что хлорное олово всту..пает во взаимодействие с $C_5H_5N \cdot CH_2ClCOOH$ в эквимолекулярном отно..шении, т. е. положение сингулярной точки должно приходиться на .. мол.%. Депрессия в точке эквивалентности должна отвечать $^1/_2$ перво..начальной, так как число частиц уменьшается вдвое при выпадении сое..динения $[SnCl_6]^{2-} (C_5H_5NH)_2^+$ в осадок.

.. Именно такую картину мы и имеем в действительности. При крио..скопическом титровании $C_5H_5N : CH_2ClCOOH$ хлорным оловом в точке ..эквивалентности, приходящейся на 50 мол.%, депрессия равна 0,500°, .. первоначальная депрессия отвечает величине 0,960°. Воспользовавшись ..приемом, описанным при рассмотрении системы хлорное олово —пиридин—..уксусная кислота, мы рассчитали величины депрессии в точке эквивалент..ности для смесей пиридина с монохлоруксусной кислотой в отношении .. : 2, 1 : 3 и 1 : 4, в предположении о существовании различных соедине..ний.

Расчет депрессии в точке эквивалентности, в предположении о сущест..вовании только одного соединения $C_5H_5N \cdot CH_2ClCOOH$ и выпадения в ..осадок соединения $[SnCl_6]^{2-} (C_5H_5NH)_2^+$ дан в таблице*.

Эти данные свидетельствуют о правильности наших соображений о на..личии сольволиза и об отсутствии в растворе соединений пиридина с моно..хлоруксусной кислотой состава 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4. Расчет также показы..вает, что если принять существование этих соединений, то депрессия ..должна возрастать по мере прибавления хлорного олова к смесям пири..дина с монохлоруксусной кислотой. В действительности же имеет место ..падение депрессии, которое возможно лишь при условии существования .. растворе только эквимолекулярного соединения $C_5H_5N \cdot CH_2ClCOOH$

## Обсуждение результатов

Мы изучили криоскопическим методом двойную систему $C_5H_5N$ — ..$CH_3COOH$ и тройную систему $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$ — $SnCl_4$ в криоско..пическом растворителе — бензоле.

При этом мы установили, что при действии хлорного олова на смеси ..пиридина с уксусной кислотой (в бензоле) образуется соединение $SnCl_4 \cdot$ ..$CH_3COOH \cdot C_5H_5N$, принадлежащее к новому типу комплексных соеди..нений $SnCl_4$.

Строение этого соединения можно себе представить двояким способом. ... $SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$ может представлять собою смешанное комплекс..ное соединение хлорного олова, в котором во внутренней сфере присо..единены уксусная кислота и пиридин. В этом случае координационное

* Молекулярный вес $CH_2ClCOOH$ в уксусной кислоте отвечает мономеру.

число $Sn^{4+}$ равно 6 и соединение $SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$ является од основной комплексной кислотой, способной присоединять во внеш сфере одну молекулу основания.

2. $SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$ является электролитом [$SnCl_4 \cdot CH_3CO$ $C_5H_5NH^+$. В этом случае координационное число $Sn^{4+}$ равно 5.

Не располагая в настоящее время другими данными, характеризу щими строение этого соединения, мы не можем дать предпочтение то или иному предположению.

Криоскопическое исследование системы $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$ — Sn произведенное в бензоле, показало, что из большого набора соедине пиридина с уксусной кислотой, описанных в литературе, в разбавлен бензольных растворах существует только одно соединение эквимолекул ного состава $C_5H_5N \cdot CH_3COOH$. Наши данные хорошо согласуются с д ными И. А. Шеки [16, 17], пришедшему к такому же выводу на основа изучения диэлектрических свойств системы $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$.

На примере системы $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$ — $SnCl_4$ продемонстри ван новый криоскопический метод установления состава соединений двойной системе А — В действием на нее третьего вещества (С), спос ным к образованию соединений с компонентами А и В.

Воспользовавшись этим методом, мы подвергли криоскопическому следованию систему $C_5H_5N$ — $CH_2ClCOOH$ — $SnCl_4$ в криоскопичес растворителе — уксусной кислоте.

Криоскопическое исследование этой системы показало, что таким ме дом можно устанавливать состав соединений в двойной системе даже наличии более сложных процессов (сольволиз).

Таким образом, приведенные нами данные наглядно иллюстриру большие возможности криоскопического метода исследования реак комплексообразования.

## Выводы

1. Изучено взаимодействие в системе $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$ — Sn Установлено существование соединения $SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$. Это единение плохо растворяется в органических растворителях, плави при 128°.

2. Криоскопическим методом изучены системы $C_5H_5N$ — $CH_3CO$ и $C_5H_5N$ — $CH_3COOH$ — $SnCl_4$ (в бензоле) и система $C_5H_5N$ — $CH_2ClCOO$ $SnCl_4$ (в уксусной кислоте). Подтверждено существование соедине $SnCl_4 \cdot CH_3COOH \cdot C_5H_5N$ и показано, что в системе $C_5H_5N$ — $CH_2ClCOO$ $SnCl_4$ имеет место сольволиз.

3. Предложен метод установления состава соединений в двойной стеме А — В действием на нее третьего вещества (С), способного взаи действовать с компонентами А и В (или одним из них). Метод постр на криоскопических измерениях.

Академия наук КазССР
Институт химии

Поступила
13. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Басков, ЖРФ-ХО, 47, 1533, 1915.
2. D. E. Tsakalotos, Bull. Soc. chim. (4), 3, 234, 1908.
3. В. В. Удовенко, Р. П. Айрапетова, Ж. общ. химии, 17, 425, 1947
4. Н. К. Цветкова, Автореферат кандидатской диссертации, Ростов, 1953.
5. Е. А. Бектуров, М. И. Усанович, Вестн. АН КазССР, 8, 83, 1957.
6. Е. А. Бектуров, Кандидатская диссертация, Алма-Ата, 1957.
7. А. С. Наумова, Ж. общ. химии, 19, 1922, 1949.
8. L. Swearingen, R. Ross, J. Phys. Chem., 38, 1085, 1934.
9. N. A. Pušin, J. J. Rikovski, Z. phys. Chem., 161, 336, 1936.
10. R. R. Lakshmanan, J. Indian Inst. Sci., A 36, 97, 1954.
11. R. R. Lakshmanan, J. Indian Inst. Sci., A 36, 218, 1954.

R. R. Lakshmanan, Proc. Indian Acad. Sci., A 43, 152, 1956.
J. Hurwic, J. Michalczyk, K. Pogorzelska, Roczn. chem., 31, 265, 1957.
R. Mierzecki, Current Sci., 25, 200, 1956.
L. Sobczyk, J. K. Syrkin, Roczn. chem., 30, 200, 1956.
И. А. Шека, Ж. общ. химии, 27, 848, 1957.
И. А. Шека, Автореферат докторской диссертации, Киев, 1952.
W. K. Venkatesan, C. V. Suryanarayana, J. Phys. Chem., 60, 77, 1956.
Т. Сумарокова, И. Литвяк и Т. Валежанина, Ж. физ. химии, 34, 2723, 1960.
В. В. Удовенко, Ж. общ. химии, 11, 276, 1941.
Я. А. Фиалков, И. Д. Музыка, Изв. Сектора физ.-хим. анализа. ИОНХ АН СССР, 19, 314, 1949.
М. Усанович, Т. Н. Сумарокова, Ю. Невская, Докл. АН СССР, 98, 617, 1954.
Т. Н. Сумарокова, И. Г. Арсенов, Ж. физ. химии, 32, 1153, 1958.

---

## ON THE CRYOSCOPIC METHOD OF INVESTIGATING COMPLEXATION REACTIONS

***T. N. Sumarokova, T. V. Medvedeva*** **and** ***I. G. Litvak*** *(Alma-Ata)*

Summary

Using the systems $SnCl_4$ — $CH_3COOH$ — $C_5H_5N$ in benzene and $SnCl_4$ — $CH_2$-COOH — $C_5H_5N$ in acetic acid as examples it has been shown that the cryoscopic ethod of physicochemical analysis may find wide application in studies of complexa-on reactions. A method has been proposed for determining the composition of compounds the binary system $A$ — $B$ by the action upon the latter of a third substance C capable reacting with one or both of the components $A$ and $B$.

---

Ж У Р Н А Л   Ф И З И Ч Е С К О Й   Х И М И И

Т. XXXIV   1 9 6 0   №

# ИНГИБИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ И СТРОЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ

## IV. ИНГИБИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА

*З. А. Синицына и Х. С. Багдасарьян*

В предыдущих работах этой серии [1, 2] методом ингибирования полимеризации исследована реакционность различных ароматических соединений по отношению к полиметилакрилатному и поливинилацетатном радикалам. В настоящей работе аналогичное исследование проведено дл полиакрилонитрильного радикала.

### Экспериментальная часть

Метод исследования ингибированной полимеризации заключался измерении начальной скорости полимеризации акрилонитрила в раствор диметилформамида (концентрация акрилонитрила 3,05 *моль/л*) в присутствии различных ингибиторов и в определении средней длины образующихся полимерных цепей вискозиметрическим методом. Скорость полимеризации определялась дилатометрическим методом при глубин полимеризации, меньшей 6%. В эти условиях полимеризация протекае гомогенно. Все опыты проводилис при 50° в отсутствие воздуха в вакуумных условиях. Инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты. Методика заполнения дилатометра и дозировки инициатора и ингибитора описана нами ранее [3].

Таблица 1

**Полимеризация акрилонитрила в диметилформамиде (концентрация мономера 3,05 *моль/л*) при 50°; инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты**

| $c$, *моль/л*$\cdot 10^2$ | $V$, *моль/л·сек*$\cdot 10^4$ | $[\eta]$, *дл/г* | $\frac{V}{\sqrt{c}}\cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 32,0 | 2,50 | 0,36 | 4,35 |
| 30,0 | 2,42 | 0,38 | 4,43 |
| 16,6 | 1,75 | 0,43 | 4,31 |
| 7,50 | 1,20 | 0,56 | 4,45 |
| 1,875 | 0,605 | 0,74 | 4,42 |
| 0,275 | 0,226 | 0,83 | 4,40 |

Образовавшийся полимер осаждался из раствора добавлением смес эфира и гептана в равных объемах. Измерение вязкости проводилось пр 25° в растворе диметилформамида для различных концентраций полим ра. Характеристическая вязкость определялась линейной экстраполяцие величины $\eta_{уд}/C$ к нулевой концентрации полимера. Средняя длина полимерных цепей $P$ вычислялась по формуле [4]:

$$[\eta] = 3{,}92\cdot 10^{-4}\,(53{,}0P)^{0.75}\ дл/г. \quad (1)$$

Уравнение (1) действительно для нефракционированных полимеров пр образовании полимерных молекул путем диспропорционирования.

Акрилонитрил промывался 0,5%-ным раствором NaOH, затем водо до нейтральной реакции, сушился хлористым кальцием и разгонялся н колонке, т. кип. 78°. Диметилформамид сушился хлористым кальцием разгонялся на колонке, т. кип. 153°.

В табл. 1 собраны результаты опытов по полимеризации акрилонирила.

Как видно из табл. 1, отношение скорости полимеризации $V$ к квад-
:ному корню из концентрации инициатора $c$ представляет постоянную
:ичину.

На рис. 1 нанесен график зависимости lg [η] от $M^2/V$ ($M$ — концентра-
:і мономера). В области достаточно малых значений $M^2/V$, где можно
:ренебречь реакцией передачи цепи, указанная зависимость должна быть
:нейной с наклоном, равным показателю степени в уравнении (1) [6].
:едставленная на рис. 1 зависимость отклоняется от прямолинейной,
:о, очевидно, является резуль-
:том наложения на квадратич-
:й закон образования поли-
:рных молекул реакции пере-
:чи цепи через молекулы мо-
:мера или диметилформамида.

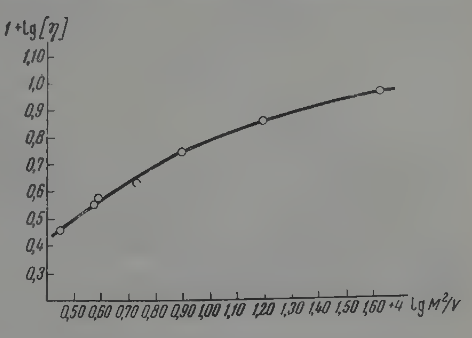



Рис. 1. Зависимость lg[η] от lg $M^2/V$ для полимеризации акрилонитрила в растворе диметилформамида при 50°

На рис. 2 нанесена зависи-
:сть $1/P$ от $V/M^2$ согласно
:авнению [6]:

$$= \frac{1}{2}(1+\lambda)\frac{k_0}{k_p^2}\frac{V}{M^2} + \frac{k_M}{k_p} + \frac{k_S S}{k_p M}, \qquad (2)$$

:е λ — доля диспропорциони-
:вания в бимолекулярном об-
:ыве, $k_p$ — константа скорости роста цепи, $k_M$ и $k_S$ — константы ско-
:сти передачи цепи через молекулы мономера и растворителя, $M$ и
— концентрации мономера и растворителя, $k_0$ — суммарная константа
:орости бимолекулярного обрыва.

Если обрыв происходит путем диспропорционирования, то $\lambda = 1$,
:для вычисления $P$ можно применить уравнение (1). Тогда из наклона
:рямой находим

$$\frac{k_p}{k_0^{1/2}} = 0{,}075.$$

Величину $k_p/k_0^{1/2}$ можно найти также из скорости распада динитрила
:оизомасляной кислоты. Приняв для константы скорости распада $k_{рас}$
:ри 50° величину $1{,}98 \cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$ [7], а для эффективности инициирования $f$
:еличину 0,7, из уравнений:

$$V = \frac{k_p}{k_0^{1/2}} V_{ин}^{1/2} M \qquad (3)$$

$$V_{ин} = 2k_{рас} f c \qquad (4)$$

$V_{ин}$ — скорость инициирования) и значения $V/c^{1/2}$ (табл. 1) находим

$$\frac{k_p}{k_0^{1/2}} = 0{,}086.$$

Попытка измерить скорость инициирования при помощи дифенилпик-
:илгидразила оказалась неудачной, так как выяснилось, что дифенилпик-
:илгидразил реагирует с акрилонитрилом как в присутствии воздуха, так
: в вакууме с образованием желтого продукта, спектр поглощения кото-
:ого в области 350—500 mμ практически совпадает со спектром дифенил-
:икрилгидразина.

Опыты по ингибированию полимеризации акрилонитрила провод лись при концентрации динитрила азоизомасляной кислоты 0,075 *моль* Добавление следующих веществ (в скобках указана их концентрация *моль/л*) не снижает ни скорости полимеризации, ни молекулярного ве полимеров: дифенилпикрилгидразин (0,0005), анилин (0,22), нафтали (0,20), фенантрен (0,10), *м*-динитробензол (0,10), *симм.* тринитробенз (0,004).

*Симм.* тринитробензол в присутствии акрилонитрила и диметилфор амида образует окрашенное в вишневый цвет соединение, причем окрас появляется только при совместно присутствии акрилонитрила и дим тилформамида. Динитробензол в у ловиях наших опытов не образует о рашенных растворов. Спектр погл щения динитробензола в смеси акр лонитрила и диметилформамида в о ласти 270—300 mμ практически со падает со спектром поглощения д нитробензола в растворе спирта [ и воды [9]. В области 320—350 измеренный нами коэффициент погл щения оказался приблизительно в д раза больше, чем в работе [9]. Это различие, по-видимому, следует пр писать различной природе применявшихся растворителей, а не образов нию какого-либо молекулярного соединения.

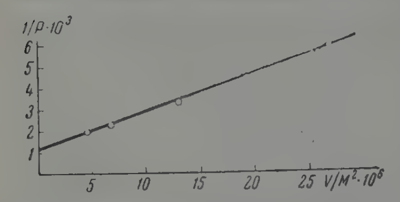



Рис. 2. Зависимость $1/P$ от $V/M^2$ для полимеризации акрилонитрила в растворе диметилформамида при 50°

Эффект ингибирования был обнаружен при добавлении в реакцио ную систему антрацена, хинона и диметиланилина. Все данные, относ щиеся к этим опытам, собраны в табл. 2.

Таблица 2

**Ингибированная полимеризация акрилонитрила в растворе диметилформамида при 50°. Концентрация мономера 3,05 *моль/л*, концентрация динитрила азодиизомасляной кислоты 0,075 *моль/л***

| Ингибитор | Концентрация ингибитора, $\frac{моль}{л}\cdot 10^3$ | $V, \frac{моль}{л\cdot сек}\cdot 10^6$ | $[\eta], \frac{дл}{г}$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|
| Без ингибитора | — | 120 | 0,56 | 302 |
| Антрацен | 0,30 | 43,9 | 0,39 | 187 |
| » | 0,48 | 23,0 | 0,30 | 132 |
| Хинон | 0,50 | 58,0 | 0,51 | 260 |
| » | 1,00 | 28,8 | 0,35 | 166 |
| Диметиланилин | 48,0* | 81,3 | 0,33 | 149 |

* Концентрация мономера 2,87 *моль/л*.

## Обсуждение результатов

Полученное нами значение $k_p/k_0^{1/2}$ при 50° можно сопоставить с вели чиной 0,051 для 25°, найденной Оньоном [10] при полимеризации акрил нитрила в массе. Следует заметить, что Оньон нашел значительное откл нение от квадратичного закона для обрыва цепей. В другой работе [11] вычислялось по формуле Клиленда и Стокмайера [12] для фракциони рованных полимеров. Пересчет для нефракционированных полимеро (обрыв — диспропорционирование) приводит для $k_p/k_0^{1/2}$ к величин 0,086 при 50°.

Рассмотрение данных по ингибированной полимеризации начнем с вычисления величины $g$ согласно равенству [13]:

$$g = \frac{FV_0 k_0}{BMM_0 k_p^2}. \quad (5)$$

десь $F$ и $B$ определяются равенствами:

$$F = \frac{1-(V/V_0)^2}{V/V_0}, \quad (6)$$

$$B = \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P'}\right)_{V/M^2} \quad (7)$$

$_0$ — скорость полимеризации в отсутствие ингибитора при той же скорости инициирования, $M_0$ — концентрация мономера в отсутствие ингибитора) и ($P'$ — средняя длина полимерных цепей в отсутствие ингибира при том же значении величины $V/M^2$).

В зависимости от того, просходит ли при ингибированной полимеризации образование полимерной молекулы из одного полимерного радикала (механизм $1 \rightarrow 1$) или из двух полимерных радикалов (механизм $2 \rightarrow 1$), величина $g$ не может превосходить 1 или 2, указанные предельные значения достигаются при отсутствии реакции регенерации цепи.

Если $M \approx M_0$, то, используя уравнения (6), (7) и (2), уравнение (5) можно записать в следующем виде:

$$g = \frac{\left(1+\frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{P'}{P_0}-1\right)}{\left(\frac{P'}{P}-1\right)}, \quad (8)$$

де $P_0$ — средняя длина полимерных цепей для неингибированной полимеризации при той же скорости инициирования.

Если при ингибировании полимерные молекулы образуются по механизму $1 \rightarrow 1$, так же как и в отсутствие ингибитора, то $P$, $P'$ и $P_0$ можно вычислить по уравнению (1). В этом случае $g$ равно 1,80 для хинона и 74 для антрацена, тогда как из теории следует, что $g \leqslant 1$. Если полимерные молекулы образуются как по механизму $1 \rightarrow 1$, так и по механизму $2 \rightarrow 1$, в уравнение (1) необходимо ввести множитель, учитывающий оба механизма образования полимерных молекул. Способ вычисления этого множителя будет рассмотрен в другом месте. Здесь мы ограничимся лишь указанием, что согласие с теоретически возможным значением $g$ достигается лишь, если допустить, что как в отсутствие ингибитора, так и в присутствии ингибитора образование полимерных молекул происходит по механизму соединения (механизм $2 \rightarrow 1$).

В соответствии с этим выводом вероятны следующие реакции, например, при ингибировании хиноном:

$$\sim\dot{M} + O{=}C_6H_4{=}O \rightarrow \sim M{-}O{-}C_6H_4{-}\dot{O}$$

$$\sim M{-}O{-}C_6H_4{-}\dot{O} + \dot{M}{-}\sim \rightarrow \sim M{-}O{-}C_6H_4{-}O{-}M\sim.$$

В случае диметиланилина для $g$ получены значения 0,070 (диспропорционирование) или 0,23 (соединение). Значения $g$, меньшие единицы, указывают на протекание реакции регенерации цепи.

Величина $B$, вычисляемая согласно уравнению (7), связана с констан-тами элементарных реакций уравнением:

$$B = \beta \frac{k_X x}{k_p M},$$ (9

где $x$ — концентрация ингибитора, $k_X$ — константа скорости реакции по-лимерного радикала с молекулой ингибитора, $\beta$ — коэффициент, величи-на которого заключена между 1 и 2 в зависимости от типа вторичных ре-акций при ингибировании. Если при ингибировании полимерные моле-кулы образуются по механизму соединения, то $\beta = 1$.

При вычислении $B$ согласно уравнению (7) величина $P'$ находилас по графику рис. 2, а $P$, вычисленное по уравнению (1) из найденно значения $[\eta]$, умножалось на множитель 1,30, соответствующий переход от механизма $1 \rightarrow 1$ к механизму $2 \rightarrow 1$.

В табл. 3 приведены значения $k_X/k_p$ и $k_X$ при 50° для ингибированн полимеризации винилацетата (ВА), акрилонитрила (АН), метилметакр лата (ММ) и метилакрилата (МА) по данным настоящей работ и предыдущих работ этой серии, а также работ Кайса [14, 15]. Величин $(k_p)_{50°}$ для ВА (1720) и МА (1000) и $(k_p)_{44°}$ для ММ (400) вычислен по уравнениям для $k_p$, предложенным одним из авторов [16]. Для А предложены различные значения $k_p$, нами принято $(k_p)_{50°} = 1000$.

Таблица 3

**Константы $k_X/k_p$ и $k_X$ для некоторых ингибиторов при 50°**

| | ВА | МА | АН | ММ |
|---|---|---|---|---|
| | | **Бензохинон** | | |
| $k_X/k_p$ | — | 0,93* [15] | 0,91 | 5,5* [14] |
| $k_X$ | — | 810 | 910 | 2200 |
| | | **Антрацен** | | |
| $k_X/k_p$ | 21 | 0,1 | 2,67 | ~0 [17] |
| $k_X$ | 36000 | 100 | 2670 | ~0 |
| | | ***м*-Динитробензол** | | |
| $k_X/k_p$ | 66 | 0,031 | 0 | 0,05* [14] |
| $k_X$ | 113000 | 31 | 0 | 2 |

* Температура 44°.

В табл. 3 полимерные радикалы записаны в порядке убывания их «о щей» реакционности. При отсутствии полярного эффекта константы должны убывать в этом порядке для всех ингибиторов. Полярный эффе вызывает отклонения от этой закономерности. С электроноакцепторн молекулой бензохинона с наибольшей скоростью реагирует полимет метакрилатный радикал, обладающий наименьшей электроноакцепторн способностью среди исследованных радикалов. Динитробензол не реа рует с полиакрилонитрильным радикалом, что можно связать с сильн электроноакцепторной способностью обеих молекул. Полиакрилонитри ный радикал реагирует с электронодонорной молекулой антрацена с з чительно большей скоростью, чем это следует из его положения в ря «общей» реакционности.

## Выводы

Величина $k_p/k_0^{1/2}$ для акрилонитрила при 50°, найденная из сопост ления скорости полимеризации со скоростью инициирования, равна 0,0 Исследовано ингибирующее действие девяти ароматических соединен

а полимеризацию акрилонитрила при 50°. Дифенилпикрилгидразин, пилин, нафталин, фенантрен, *м*-динитробензол и *симм.* тринитробен-ол не снижают ни скорости полимеризации, ни молекулярного веса по-имеров. Эффект ингибирования в этих же условиях обнаружен для ант-ацена, хинона и диметиланилина. Сопоставление константы $k_X$ для реак-ий различных полимерных радикалов с бензохиноном, антраценом и *м*-инитробензолом показывает значение полярного фактора для этих ради-альных реакций.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
14. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2663, 1958.
2. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
3. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 1319, 1958.
4. P. Onyon, J. Polymer Sci., 22, 13, 1956.
5. Х. С. Багдасарьян. Ж. физ. химии, 21, 25, 1947.
6. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 22, 1181, 1948; Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1950.
7. J. Van Hook, A. Tobolsky, J. Phys. Chem., 62, 257, 1958.
8. P. Fielding, R. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 2813, 1950.
9. G. Kortum, Z. phys. Chem., 42, 53, 1939.
10. P. Onyon, J. Polymer Sci., 22, 19, 1956.
11. N. Srinivasan, M. Santappa, Makromolek. Chem., 26, 80, 1958.
12. P. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
13. Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2614, 1958.
14. J. Kice, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6274, 1954.
15. J. Kice, J. Polymer Sci., 19, 123, 1956.
16. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, Москва, 1959.
17. З. А. Синицына, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва, 1958.

---

## THE INHIBITING EFFECT AND STRUCTURE OF INHIBITORS

### IV. INHIBITED POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

***Z. A. Sinytsyna, Kh. S. Bagdasaryan*** *(Moscow)*

Summary

The polymerization kinetics of acrylonitrile in dimethylformamide solution at 50° ave been investigated. The value $K_pK_t^{1/2}$ is equal to 0.075. It has been found that diphenyl-icrylhydrazine, aniline, naphthalene, phenanthrene, m-dinitrobenzene and rinitrobenzene at a concentration $\sim 0.5 \cdot 10^{-2}$ mole/l do not lower the polymerization ate nor the molecular weight of the polymers. A fall in the rate and molecular weights were ound for the case of anthracene, quinone and dimethylaniline. Comparison of the $K_x$ onstants for the reactions of various polymer radicals with benzoquinone, anthracene nd m-dinitrobenzene revealed the significance of the polar factor for these radical eactions.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ПЛАВЛЕНИЯ СИСТЕМ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ И КИСЛОТ

*М. Х. Глузман и В. П. Рубцова*

В процессе изучения температур плавления эвтектик бинарных систем в состав которых входят в качестве одного компонента тугоплавкие, н плавящиеся или разлагающиеся при нагревании органические соли или м лекулярные соединения, было сделано наблюдение, что легче всего обр зуются низкоплавкие эвтектики, когда вторым компонентом являетс органическая кислота. При смешении в пробирке 2—5 *г* компонентов на людается весьма заметное понижение температуры. Так, например, в си теме молочнокислый кальций — хлоруксусная кислота температура п низилась с 29 до 21°С, а в системе левулиновокислый кальций — хлору сусная кислота с 21 до 16°С; при этом идет весьма заметное плавлени Это явление можно использовать для идентификации высокоплавких неплавящихся солей путем подбора кислот, дающих с солями эвтектик плавящиеся в удобном для наблюдения интервале температур.

Пользуясь ранее разработанным нами контактным методом определе ния температур плавления эвтектик [1—4], мы подобрали в качестве те тов ряд кислот, дающих с идентифицируемыми солями эвтектики, плав щиеся в пределах 10—120° (табл. 1). Чистота солей проверялась титров нием навески, порядка 0,04—0,05 *г* в 20 *мл* безводной уксусной кислот 0,1 *N* хлорной кислотой в присутствии индикатора кристаллвиолета. Т кой метод титрования солей (№ 1—5, 7, 10—13) ранее разработан Н. Измайловым и Н. П. Дзюбой [5], остальные соли таким методом анализ ровались нами впервые. Исключение составляют щавелевокислый амм ний и триоксиглутаровокислый натрий, чистота которых определяла другими способами, так как они плохо растворяются в ледяной уксусно кислоте. Соли, отмеченные № 17—24, представляют собой чистые вещ ства фармакопейного достоинства. Определение температур плавления э тектик проводилось с солями, высушенными до постоянного веса и соде жащими кристаллизационную воду. Цифры, помещенные под чертой, о носятся к кристаллогидратам солей.

В тех случаях, когда эвтектики плавились при температурах ниже ком натной, определение проводилось на специальном столике, описание к торого дано в статье одного из нас [6].

Из таблицы видно, что совпадаемость параллельных определений н превышает 1—2°С. Для идентификации солей этим способом можно пол зоваться кристаллогидратами, не прибегая к обезвоживанию.

Так как между кислотами и солями возможно химическое взаимоде ствие, мы поставили задачу выяснить, принадлежат ли наблюдаемые э тектики бинарным системам взятых для исследования компонентов ил возможным продуктам их взаимодействия. Для этой цели рассмотрим, п каких температурах должны плавиться эвтектики исследованных систе при наличии или отсутствии химического взаимодействия.

Обозначим исходные соль и кислоту индексом 1, а полученные в резул тате взаимодействия новые соль и кислоту—индексом 2. Мыслимы т возможности.

Таблица 1

**Идентификация солей и молекулярных соединений методом определения температур плавления эвтектик**

| Наименование солей | %-ное содержание | Температура плавления эвтектик при контактировании с кислотами | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | миндальная кислота, т. пл. 118° | малеиновая кислота, т. пл. 131° | кротоновая кислота, т. пл. 70° | фенилуксусная кислота, т. пл. 75° | монохлоруксусная кислота, т. пл. 61—62° |
| Натрий салициловокислый | 100,10 | 115,3<br>114,8<br>113,3<br>114,3 | 115,1<br>114,9<br>115,4<br>115,9 | 26,0<br>25,0<br>18,0<br>17,7 | 22,0<br>23,0<br>18,3 | 23,0<br>23,0 |
| Натрий бензойнокислый | 100,20 | 117,4<br>118,0<br>114,5<br>114,5 | 116,9<br>117,9<br>115,9<br>116,9 | 56,2<br>56,7<br>50,3<br>50,3 | 10,0<br>11,0 | Ниже 23 |
| Кальций молочнокислый | 99,50 | 118 | 111,3<br>111,8<br>112,3<br>113,3 | — | 65,7<br>66,4<br>66,4<br>66,4 | 17,5<br>19,0<br>15 |
| Натрий лимоннокислый трехзамещенный | 99,80 | 115,9<br>114,9<br>111,3<br>110,3 | 101,6<br>101,6<br>101,0<br>99,0 | 14,5<br>15,0 | 75,0<br>68,5<br>70,5<br>63,3 | 17,5<br>19,0 |
| Натрий муравьиновокислый | 100,40 | 115,8<br>115,8<br>112,3<br>113,5 | 116,4<br>116,4 | — | 62,9<br>64,1<br>62,9 | 25,0 |
| Натрий миндальнокислый | 99,96 | 118,0<br>118,0<br>116,9<br>115,9 | 96,6<br>96,6<br>91,6<br>92,6 | 68,5<br>67,5<br>65,3<br>66,8 | 65,2<br>65,0 | 20,0 |
| Литий салициловокислый | 99,68 | 118,0 | 120,4<br>120,4 | 33,5<br>34,0<br>35,0<br>34,0 | 24,0<br>23,0 | — |
| Натрий триоксиглутаровокислый | | 112,8<br>112,3 | 91,5<br>93,5<br>93,5 | — | — | 10,0<br>9,0<br>10,0 |
| Аммоний щавелевокислый | | 102,0<br>102,0<br>98,3<br>97,6 | 99,6<br>98,6<br>94,5<br>92,5 | — | 61,9 | 33,4 |
| 2-амино-бензолсульфамидо-натрий-тиазол (норсульфазол-натрий) | 99,30 | 106,0<br>104,0<br>100,0<br>100,0 | 93,5<br>94,5<br>91,7 | — | 54,0<br>56,0 | 30,5<br>30,0 |
| 1-фенил-2,3-диметил-5-пиразолон-4-метиламинометилен-сернистокислый натрий (анальгин) | 100,50 | 80,5<br>81,0 | 77,0<br>77,0<br>76,5<br>76,5 | — | 43,2<br>45,5 | — |
| Двойная соль 3,7-диметил-ксантиннатрия с салициловокислым натрием (диуретин) | 100,50 | 114,9<br>113,5<br>109,2<br>109,7 | 119,4<br>119,0<br>111,3<br>112,3 | — | 51,3<br>51,3<br>41,0<br>42,0 | 6,0 |

Таблица 1 (*продолжение*)

| № | Наименование солей | %-ное содержание | Температура плавления эвтектик при контактировании с кислотами | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | миндальная кислота, т. пл. 118° | малеиновая кислота, т. пл. 131° | кротоновая кислота, т. пл. 70° | фенилуксусная кислота, т. пл. 75° | монохлоруксусная кислота, т. пл. 61—62° |
| 13 | Сульфанил-ацетамид-натрия | 99,92 | 107,7<br>102,0 | 97,6<br>98,6 | — | 45,2 | — |
| 14 | Кальций левулиновокислый | 100,04 | 118,0 | — | 22,0<br>22,0<br>18,0<br>18,5 | 24,5<br>23,5<br>17,0<br>18,0 | — |
| 15 | Натрий фенилуксуснокислый | 99,54 | 116,3 | 116,3<br>116,3 | 36,0 | 15,0<br>16,0 | |
| 16 | Кальций фенилуксуснокислый | 99,89 | 118,0 | 128,4<br>128,4 | 14,0<br>14,5 | 32,0<br>32,0 | —<br>— |
| 17 | 1,3-иметилксантин-натрий (теофилин-натрий) | — | — | 99,6<br>99,6 | — | — | — |
| 18 | Двойная соль 1,3-диаметил-ксантина с этилендиамином (эуфиллин) | — | | 112,2<br>112,7 | — | — | — |
| 19 | Диэтилбарбитурат-натрий (мединал) | — | 102,0<br>101,5 | — | — | 69,0<br>69,5 | |
| 20 | Висмут салициловокислый основной | | — | — | — | 49,2<br>49,7 | |
| 21 | Натриевая соль этилизоамил барбитуровой кислоты (барбамил) | — | 104,0<br>104,0 | 117,4<br>117,4 | — | — | — |
| 22 | Лактат 2-этокси-6,9-диаминоакридин (риванол) | — | — | — | — | 45,1<br>46,1 | |
| 23 | Кофеин-бензойнокислый натрий | — | — | 91,6<br>92,1 | 45,0<br>46,0 | | |
| 24 | Бензолсульфохлорамид-натрий + $+3H_2O$ (хлорамин Б) | | 96,6<br>98,6 | 99,6<br>99,6 | — | — | — |

1. Соль и кислота дают эвтектику без химического взаимодействи

$$\underset{\text{эвтектика}_1}{\text{соль}_1 + \text{кислота}_1} \xrightarrow[\text{нет}]{\text{взаимодействия}} \underset{\text{эвтектика}_2}{(\text{соль}_2 + \text{кислота}_2 \text{ не образовались})}$$

$$\text{Т. пл. эвтектики}_1 \neq \text{т. пл. эвтектики}_2$$

2. Соль и кислота вступают в твердой фазе в реакцию обмена, и набл даемая т. пл. эвтектики принадлежит уже образовавшейся в результа

заимодействия новой системе соль + кислота:

$$\underset{\text{эвтектики}_1\ —\ \text{нет}}{\text{соль}_1 + \text{кислота}_1} \xrightarrow[\text{твердой фазе}]{\text{реагируют в}} \underset{\text{эвтектика}_2}{\text{соль}_2 + \text{кислота}_2}$$

3. Соль и кислота, неспособные к взаимодействию в твердой фазе, бразуют эвтектику и реагируют в плаве. В этом случае температура плавления эвтектики вновь образующейся системы должна отличаться от наблюдаемой:

$$\underset{\text{эвтектика}_1}{\text{соль}_1 + \text{кислота}_1} \xrightarrow[\text{в котором реагируют}]{\text{образуют эвтектический плав,}} \underset{\text{эвтектика}_2}{\text{соль}_2 + \text{кислота}_2}$$

$$\text{Т. пл. эвтектики}_1 \neq \text{т. пл. эвтектики}_2.$$

Помимо этого, в случае взаимодействия возможно образование четырех эвтектик бинарных систем:

соль$_1$ + соль$_2$; соль$_1$ + кислота$_2$; кислота$_1$ + соль$_2$; кислота$_1$ + кислота$_2$,

четырех эвтектик трехкомпонентных и одной — четырехкомпонентной истем.

Мы изучили три системы кислота + соль и определили температуры лавления эвтектик всех бинарных систем, могущих образоваться в результате сочетания. В табл. 2 сведены полученные результаты.

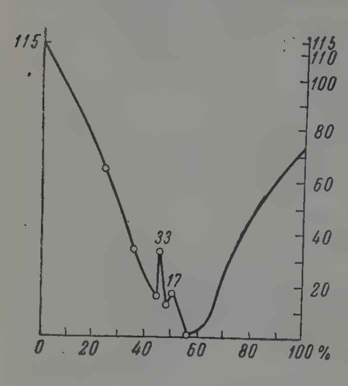
Таблица 2

| № | Компоненты | | Т. пл. эвтектик (в градусах) |
|---|---|---|---|
| | **Система I** | | |
| 1 | Натрий бензойнокислый | Фенилуксусная кислота | 11,0; 10,0 |
| 2 | Натрий фенилуксуснокислый | Бензойная кислота | 122 |
| 3 | Натрий бензойнокислый | Натрий фенилуксуснокислый | 115 не пл. |
| 4 | Фенилуксусная кислота | Бензойная кислота | 51,5; 52,5 |
| 5 | Натрий бензойнокислый | Бензойная кислота | 122 |
| 6 | Натрий фенилуксуснокислый | Фенилуксусная кислота | 15,0; 16,0 |
| | **Система II** | | |
| 1 | Натрий салициловокислый | Фенилуксусная кислота | 22,0; 23,0 |
| 2 | Натрий фенилуксуснокислый | Салициловая кислота | 155 |
| 3 | Натрий салициловокислый | Натрий фенилуксуснокислый | 150 не пл. |
| 4 | Фенилуксусная кислота | Салициловая кислота | 66,5; 67,5 |
| 5 | Натрий салициловокислый | Салициловая кислота | 154 |
| 6 | Натрий фенилуксуснокислый | Фенилуксусная кислота | 15,0; 16,0 |
| | **Система III** | | |
| 1 | Кальций левулиновокислый | Фенилуксусная кислота | 23,5; 24,5 |
| 2 | Кальций левулиновокислый | Левулиновая кислота | 19,5; 16—18,0 |
| 3 | Кальций левулиновокислый | Кальций фенилуксуснокислый | 56 размягч. |
| 4 | Фенилуксусная кислота | Левулиновая кислота | 14; 12—13 |
| 5 | Кальций фенилуксуснокислый | Левулиновая кислота | 7,8; 6,7 |
| 6 | Кальций фенилуксуснокислый | Фенилуксусная кислота | 32,0; 32,0 |

Из таблицы видно, что реакции взаимного обмена не имели места, так ак в системах, содержащих фенилуксусную кислоту и натрий бензойноислый или салициловокислый, смеси могущих образоваться в результае химического взаимодействия фенилуксуснокислого натрия и бензойой или салициловой кислот (системы I и II, табл. 2) плавятся при т. пл. истых кислот. Следовательно, наблюдаемые температуры плавления эвектик систем натрий бензойнокислый + фенилуксусная кислота (11—

12°) и натрий салициловокислый + фенилуксусная кислота (22—23°) относятся к системам без химического взаимодействия в твердой фазе. Реакция в эвтектическом плаве также не имела места, так как при нагревании застывшего плава смесей фенилуксусной кислоты + натрий бензоат или салицилат наблюдается лишь т. пл. фенилуксусной кислоты (75°), а не т. пл. эвтектик систем фенилуксуснокислый натрий + фенилуксусная кислота (15—16°) или фенилуксусная и бензойная кислоты (51,5—52,5°).

Несколько сложнее судить о наличии химического взаимодействия в системе фенилуксусная кислота + левулиновокислый кальций (т. пл. эвтектики 23—24°), так как т. пл. эвтектики, могущей образоваться в результате реакции обмена системы кальций фенилацетат + левулиновая кислота (7—8°), лежит ниже температуры плавления эвтектики исходной системы. В связи с этим мы построили диаграмму состояния системы левулиновокислый кальций + фенилуксусная кислота, пользуясь термическим методом (рисунок). Система оказалась удобной для изучения в том смысле, что левулинат кальция, одна из немногих солей, плавится при относительно низкой температуре, 110—114°. Правда, составлению точной диаграммы состояния мешают частые переохлаждения и стеклообразование, все же на диаграмме можно обнаружить несколько точек, указывающих на наличие химического взаимодействия в плаве компонентов.




Отчетливо видна сингулярная точка с температурой плавления 33°, отвечающая левулиновой кислоте, и эвтектика системы левулиновокислый кальций + левулиновая кислота (18—19°). Появление левулиновой кислоты и эвтектики ее с левулинатом кальция возможно лишь в результате реакции двойного обмена между фенилуксусной кислотой и левулиновокислым кальцием. Такое вытеснение левулиновой кислоты закономерно, так как константа диссоциации фенилуксусной кислоты равна $5{,}2 \cdot 10^{-5}$, а левулиновой — $2{,}55 \cdot 10^{-5}$. При этом следует, однако, учесть, что константы диссоциации этих кислот определены для водных растворов, а здесь идет речь о химическом взаимодействии в плаве компонентов.

Одновременно было обнаружено образование кислой соли состава:

$$(CH_3COCH_2CH_2COO)_2Ca \cdot C_6H_5CH_2COOH,$$

плавящейся при 17° и имеющей состав 1 : 1.

На диаграмме системы кальций левулиновокислый + фенилуксусная кислота эвтектика с температурой плавления 23° не обнаружена, так как эта система с химическим взаимодействием. Метод же контактного плавления имеет то преимущество перед термическим, что появление эвтектики наблюдается при соприкосновении компонентов в твердом состоянии, а не в плаве. Поэтому он позволяет обнаружить эвтектику и самих исходных компонентов [7].

## Выводы

1. Обнаружена способность органических солей к образованию со многими органическими кислотами бинарных систем, характеризующихся низкоплавкими эвтектиками.

2. Предложен метод идентификации солей и молекулярных соединений путем определения температур плавления эвтектики бинарных систем, состоящих из идентифицируемой соли и кислотных тестов.

3. Построена диаграмма состояния системы левулиновокислый кальций + фенилуксусная кислота и установлено наличие химического взаимодействия.

Поступила
18. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс, Я. Е. Гегузин, Ж. прикл. химии, 26, 1223, 1953.
2. М. Х. Глузман, В. П. Рубцова, Ж. аналит. химии, 11, 640, 1956.
3. М. Х. Глузман, В. П. Рубцова, Ж. общей химии, 27, 704, 1957.
4. М. Х. Глузман, В. П. Рубцова, Аптечное дело, № 1, 10, 1957.
5. Н. А. Измайлов, Н. П. Дзюба, Тр. ХНИХФИ, 2, 1957.
6. М. Х. Глузман, Труды научно-исследовательского института химии ХГУ, 18, 254, 1957.
7. М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс, Л. С. Палатник, Д. Е. Плоткина, Р. С. Мильнер, ЭНФХ, 27, вып. 10, 1304, 1953.

---

## EUTECTIC MELTING OF SYSTEMS OF ORGANIC SALTS AND ACIDS

***M. Kh. Gluzman*** **and** ***V. P. Rubtsova*** *(Kharkov)*

Summary

Organic salts have been found capable of forming with many organic acids binary systems characterized by low melting eutectics. A method has been proposed for identifying salts and molecular compounds by determining the melting points of the eutectics of binary systems consisting of the unknown salt and of acid tests. A diagram of state of calcium levulinate + phenylacetic acid has been plotted and the presence of chemical interaction has been established.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 1

# ОБ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

## VI. РАСТВОРЫ $CaCl_2$ В СМЕСЯХ БУТАНОЛА С ГЕКСАНОМ

*А. М. Сухотин и Е. М. Рыжков*

Систематическое исследование влияния диэлектрической проницае
мости смешанного растворителя на электропроводность 1-1-валентны
электролитов [1—6] позволило установить ряд характерных особенно
тей изотерм электропроводности и связать их с влиянием различных фа
торов на равновесие между ионами и ионными парами. Среди этих факто
ров главную роль играет изменение ионных коэффициентов активности
результате межионного взаимодействия и возрастание диэлектрическо
проницаемости раствора по мере увеличения его концентрации.

Изучение электропроводности растворов 2-1-валентных солей в ра
творителях с низкой диэлектрической проницаемостью представляет значи
тельный интерес уже потому, что линейные симметричные молекулы эти
солей не имеют дипольного момента и поэтому должны гораздо слабее, че
ионные пары, взаимодействовать со свободными ионами и влиять на ди
электрическую проницаемость раствора. Это относится, правда, только
молекулам, в которых ионы связаны электростатической связью.

Минеральные соли, состоящие из гетерополярных молекул, в подоб
ных условиях не изучались. Исследования болаформных электролито
[7—14] имеют лишь косвенное отношение к нашей задаче, так как слож
ное строение катиона и пространственное разделение его зарядов делае
этот случай специфическим и требует особого подхода к объяснению а
социации таких катионов с анионами [9].

Наша работа посвящена изучению электропроводности растворов хло
ристого кальция в бутаноле (диэлектрическая проницаемость 17,3) и е
смесях с гексаном, имеющих диэлектрическую проницаемость, равну
4,77; 2,85 и 2,16.

Связь между ионами в молекулах $CaCl_2$ даже в газовой фазе гетероп
лярна [15]. Ионный характер связи в молекулах сохраняется безусловн
и в растворе, где ионы $Ca^{2+}$ сольватированы молекулами спирта [16].

### Экспериментальная часть

Методика измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости, а такж
способ очистки компонентов растворителя описаны ранее [3]. Там же приводилась свод
ка физических свойств смесей бутанола с гексаном.

Очистка хлористого кальция производилась путем его двукратной перекристал
лизации и сушки при 250—300°. Затем гранулированная соль прокаливалась до пол
ного обезвоживания в кварцевом сосуде при 700—750° в токе сухого азота, содержа
шего хлористый водород. Содержание основного компонента в полученной соли был
не менее 99,5%.

Все операции с хлористым кальцием производились в сухой камере, содержавше
в качестве осушителя фосфорный ангидрид.

### Обсуждение результатов

Результаты измерений электропроводности и диэлектрической про
ницаемости растворов хлористого кальция в смесях бутанола с гексано
при 25° приведены в таблице.

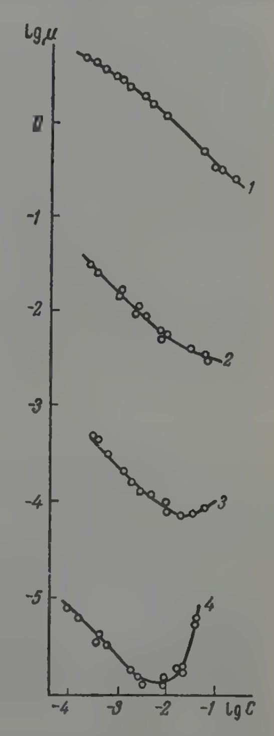
**Молярная электропроводность ($\mu$) и диэлектрическая проницаемость ($D$) растворов $CaCl_2$ в смесях бутанола с гексаном при 25°**

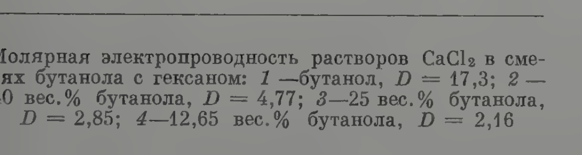
| 100% $н$-$C_4H_9OH$ | | 40% $н$-$C_4H_9OH$ | | | 25% $н$-$C_4H_9OH$ | | 12,65% $н$-$C_4H_9OH$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c \cdot 10^4$, моль/л | $\mu \cdot 10$, $\Omega^{-1}$ см² | $c \cdot 10^4$, моль/л | $\mu \cdot 10^3$, $\Omega^{-1}$ см² | $D$ | $c \cdot 10^4$, моль/л | $\mu \cdot 10^5$, $\Omega^{-1} \cdot$ см² | $c \cdot 10^4$, моль/л | $\mu \cdot 10^8$, $\Omega^{-1} \cdot$ см² | $D$ |
| 330 | 2,42 | 669 | 3,16 | 4,45 | 602 | 8,54 | 436 | 6,16 | 2,15 |
| 400 | 3,21 | 638 | 3,43 | 4,45 | 365 | 7,61 | 409 | 5,46 | 2,15 |
| 00 | 3,47 | 285 | 4,00 | 4,55 | 205 | 7,21 | 227 | 1,93 | 2,15 |
| 601 | 5,06 | 95,7 | 5,41 | 4,65 | 103 | 8,94 | 208 | 1,82 | 2,15 |
| 110 | 12,4 | 84,8 | 5,40 | 4,65 | 90,0 | 9,66 | 178 | 1,85 | 2,15 |
| 107 | 11,9 | 80,3 | 5,72 | 4,65 | 42,9 | 11,7 | 96,0 | 1,48 | 2,15 |
| 48,4 | 16,6 | 36,7 | 8,58 | 4,70 | 35,5 | 12,9 | 91,2 | 1,35 | 2,15 |
| 37,4 | 18,9 | 23,8 | 10,5 | 4,70 | 20,0 | 15,9 | 32,8 | 1,35 | 2,15 |
| 17,5 | 25,0 | 23,7 | 10,3 | 4,70 | 13,1 | 20,6 | 27,1 | 1,58 | 2,15 |
| 11,4 | 28,9 | 10,6 | 15,7 | 4,75 | 6,19 | 30,4 | 19,0 | 1,78 | 2,15 |
| 9,28 | 32,0 | 10,1 | 14,6 | 4,75 | 3,42 | 43,0 | 6,20 | 3,34 | 2,15 |
| 5,15 | 38,3 | 3,68 | 25,8 | 4,75 | 3,24 | 45,7 | 3,98 | 4,07 | 2,15 |
| 3,20 | 45,6 | 2,57 | 31,0 | 4,75 | | | 3,80 | 3,82 | 2,15 |
| 1,97 | 51,9 | | | | | | 1,26 | 6,29 | 2,15 |
| | | | | | | | 0,95 | 7,84 | 2,15 |

Изотермы молярной электропроводности $CaCl_2$ (рисунок) в общих чертах подобны аналогичным кривым для 1-1-валентных электролитов [1—4]. Линейный участок изотерм в области малых концентраций, имеющий коэффициент наклона — 1/2, свидетельствует о применимости закона разведения Оствальда и, следовательно, о том, что в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью осуществляется только первая ступень диссоциации $CaCl_2$:

$$CaCl_2 \rightarrow CaCl^+ + Cl^-.$$

Для вычисления из кондуктометрических данных значений степени диссоциации $CaCl_2$ на ионы $CaCl^+$ и $Cl^-$ и соответствующей константы равновесия необходимо знать подвижности этих ионов. Определить подвижности ионов в смешанных растворителях при помощи правила Вальдена из данных для растворов в чистом бутаноле не представляется возможным, так как в бутаноле при малых концентрациях становится заметной вторая ступень диссоциации и ионный состав раствора усложняется.





Молярная электропроводность растворов $CaCl_2$ в смесях бутанола с гексаном: *1* —бутанол, $D$ = 17,3; *2* — 40 вес.% бутанола, $D$ = 4,77; *3*—25 вес.% бутанола, $D$ = 2,85; *4*—12,65 вес.% бутанола, $D$ = 2,16

По аналогии с другими электролитами [3] ориентировочно примем суммарное значение $\lambda_0$ ионов $CaCl^+$ и $Cl^-$ в бутаноле равным 16,0 $\Omega^{-1}$ см². Оценив величины $\lambda_0$ для изученных смесей бутанола с гексаном по правилу Валь-

дена, можно вычислить значения $K_{дисс} = [CaCl^+] [Cl^-]/[CaCl_2]$. Для сме-
сей, содержащих 40, 25 и 12,65 вес. % бутанола, они равны, соответствен-
но: $4,1 \cdot 10^{-11}$; $5,2 \cdot 10^{-15}$; $3,9 \cdot 10^{-19}$. Эти величины значительно меньш
констант диссоциации 1-1-валентных солей в растворителях того же со
става [3]. Применение полученного одним из нас [6, 17] уравнения для
описания зависимости $K_{дисс}$ от $D$ приводит к следующим значениям рас
стояния максимального сближения ионов $a$ : 4,50; 5,70 и 5,90 Å, соответ
ственно.

На примере щелочногалоидных и четвертичных аммониевых солей
было установлено правило, согласно которому, чем ниже значение $K_{дис}$
соли в данном растворителе, тем больше минимум изотермы смещен
область высоких концентраций [6]. Это правило, оправдывающееся при
сравнении щелочных галогенидов с $CaCl_2$, находит объяснение в теории
согласно которой минимумы на изотерме появляются вследствие измене
ния потенциальной энергии свободных ионов, вызванного их взаимодей
ствием [6].

Остановимся еще на одной особенности растворов $CaCl_2$. Ранее нами
было показано, что возрастание диэлектрической проницаемости раство
ра, связанное с увеличением концентрации ионных пар, приводит к уве
личению степени (и константы) диссоциации солей и к резкому подъему
изотермы после минимума [3]. Для растворов LiBr в смеси, содержавшей
40% бутанола и 60% гексана, этот фактор оказался доминирующим
Учет изменений диэлектрической проницаемости и $K_{дисс}$ позволил пол
ностью объяснить ход изотермы проводимости этой системы. В случае
изученных растворов $CaCl_2$ мы имеем обратный пример почти полного
отсутствия влияния растворенной соли на диэлектрическую проницае
мость. Таблица показывает, что диэлектрическая проницаемость раство
ров хлористого кальция в смеси, содержащей 40% бутанола, даже не
сколько уменьшается с ростом концентрации соли. Это вызвано, вероят
но, связыванием некоторого количества молекул спирта в сольватный
комплекс иона $Ca^{2+}$. Благодаря симметричной координации дипольные
моменты этих молекул взаимно компенсируются, и их вклад в общую
ориентационную поляризацию раствора уменьшается.

Отсутствие минимума на изотерме для 40%-ной смеси и сравнительно
медленный подъем после минимума двух других изотерм еще раз свиде
тельствует о важной роли возрастания диэлектрической проницаемости
раствора, а существование минимумов на двух изотермах наглядно показы
вает, что изменение диэлектрической проницаемости не является единст
венным фактором, определяющим ход изотермы.

## Выводы

1. Измерена электропроводность растворов хлористого кальция в бу-
таноле и его смесях с гексаном, имеющих диэлектрическую проницае
мость 4,77; 2,85 и 2,16. Для двух систем изучена, кроме того, диэлектри-
ческая проницаемость растворов.

2. Кондуктометрические данные показывают, что в средах с низкой
диэлектрической проницаемостью хлористый кальций диссоциирует как
1-1-валентный электролит.

3. Особенности изотерм электропроводности изученных растворов
$CaCl_2$ могут быть поняты, если принять во внимание относительно низ-
кие значения констант диссоциации и отсутствие дипольного момента у
молекул этой соли.

Государственный институт
прикладной химии

Поступила
18. III. 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. A. Kraus, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 55, 21, 1933.
2. А. М. Сухотин, З. Н. Тимофеева, Ж. физ. химии, 33, 1602, 1739, 1959.
3. А. М. Сухотин, Е. М. Рыжков, Ж. физ. химии, 34, 762, 1960.
4. Е. М. Рыжков, А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 33, 2414, 1959.
5. А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 34, 2405, 1960.
6. А. М. Сухотин, Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Госхимиздат, 1959.
7. R. M. Fuoss, D. Edelson, J. Amer. Chem. Soc., 73, 269, 1951.
8. R. M. Fuoss, V. F. Chu, J. Amer. Chem. Soc., 73, 949, 1951.
9. R. M. Fuoss, F. M. Sacks, J. Electrochem. Soc., 99, 483, 1952.
10. P. Goldberg, R. M. Fuoss, Proc. Natl. Acad. Sci, U. S. A., 38, 758, 1952.
11. H. Eisenberg, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2914, 1953.
12. J. C. Nichol, R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., 77, 198, 1955.
13. O. V. Brody, R. M. Fuoss, J. Phys. Chem., 60, 156, 1956.
14. O. V. Brody, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1530, 1957.
15. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Кристаллография, 2, 475, 1957.
16. Б. Н. Меншуткин, Изв. С.-Петерб. политехнич. ин-та, 5, 355, 1906.
17. А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 31, 792, 1957.


---

## IONIC ASSOCIATION IN SOLUTIONS

### VI. SOLUTIONS $CaCl_2$ IN BUTANOL-HEXANE MIXTURES

***A. M. Sukhotin*** and ***E. M. Ryzhkov*** *(Leningrad)*


Summary

The electroconductivity of calcium chloride solutions in butanol and in its mixtures ith hexane of dielectric constant 4.77, 2.85 and 2.16 were determined. For two systems eterminations were also made of the dielectric constant. Conductimetric data showed hat in media with low dielectric constants calcium chloride dissociated as a 1-1 vaent electrolyte. The specificities of the electroconductivity isotherms of the $CaCl_2$ soitions may be understood if one takes into account the low values for the dissociation onstants and the absence of a dipole moment of the molecules of that salt.


---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ СВОЙСТВ АНИОНИТОВЫХ МЕМБРАН

*Е. А. Матерова и З. С. Алагова*

В последние десять лет появилось большое число работ по исследова нию электродных свойств мембран из ионообменных смол. Такие мембра ны, в отличие от изученных Маршаллом и Сольнером [1, 2] мембран и глин, коллодия и других веществ, ведут себя как обратимые электроды достаточно широком интервале концентраций соответствующего электро лита и могут найти применение для измерения активности электролитов Строго доказано наличие водородной функции и функции щелочных ме таллов [3,4] у мембран из сильнокислотных катионитов, и имеются ре зультаты по поведению таких мембран в растворах двух- и полива лентных катионов [5,6]. Совершенно недостаточно исследованы мемб ранные электроды из анионообменных смол. В настоящее время полу чены полимеризационные аниониты сильноосновного типа, а также мо нофункциональные и полифункциональные аниониты с активными груп пами различной основности. Исследование их электрохимических свойст открывает новые возможности получения электродов, обратимых к анио нам, для которых либо неизвестно вообще обратимых электродов, либ получение их связано с большими трудностями.

Одной из первых работ по применению мембран для измерения активности анис нов является исследование Сольнера и Грегора [7], применивших для этой цели прот аминовые коллодиевые пленки. Мембранные потенциалы таких пленок измерялись растворах $KCl$, $MgCl_2$, $KJO_3$ и $LiCl$ в интервале концентраций 0,001—0,4 $M$ с приме нением в качестве электродов сравнения каломельных полуэлементов. Эксперимен тальные результаты сравнивались с рассчитанными по уравнению Нернста с исполь зованием активностей отдельных ионов. Величины, близкие к теоретическим значе ниям потенциалов, были получены только в растворах хлористого магния. В работа Синха [8] впервые были изучены электроды из разного типа анионообменных смол Мембраны изготовлялись по методу Вилли и Петнода прессованием порошка анион обменной смолы при 120—130° с полистиролом в качестве связки. Изучались хлорна и сульфатная функции в растворах $KCl$, $NaCl$, $MgCl_2$ и $Na_2SO_4$ соответственно. Хлор ная функция выполнялась только в разбавленных растворах ($<0{,}05$ $M$). Анионитовь мембраны с сульфатной функцией давали отступления от теоретического значени э.д.с. в еще более разбавленных растворах. Хлорная и сульфатная функции также ис следовались в работе одного из авторов [3] для мембранных электродов из вофатита в растворах соляной и соответственно серной кислот. Была получена линейная зави симость электродвижущей силы от логарифма активности (молярности) для растворо содержащих от нескольких тысячных до нескольких десятых моля кислоты на лит Базу [9] исследовал анионитовые мембраны, полученные тем же методом, что и Синх в растворах $KBr$ и $KNO_3$. Бромная функция выполнялась в растворах $KBr$ прибли зительно в интервале концентраций 0,001—0,08 $M$, а в случае $NO_3^-$-иона совпадени между теоретическими и экспериментальными значениями э.д.с. имело место тольк в растворах $<0{,}01$ $M$. Готлиб и Сольнер [10] предложили новый способ изготовлени анионитовых мембран путем адсорбции сильноосновного полиэлектролита на коллоди евой мембране определенной пористости. Измерения э.д.с. с этими мембранами пр водились в растворах хлористого калия в интервале концентраций 0,01—2,0 $M$. Автор получили хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных э.д.с. приблизител но до 0,4 $M$ раствора. Парсонс [11] применил анионообменные мембраны в качест индикаторных электродов при титровании сульфата ацетатом бария.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать электродны свойства анионитов различной основности и химической природы в ра

юрах галогенидов. В отличие от распространенной методики, в которой ычно используются цепи с переносом и расчет теоретической э.д.с. юизводится с применением условных величин — коэффициентов активноей отдельных ионов, в настоящей работе исследование хлорной, бромной фторной функций анионитовых мембран выполнено вполне строго.

Мембранные электроды изготовлялись из различного типа смол: В-17, OAL, АВ-16, ЭДЭ-10П, АН-2Ф, ММГ-1.

## Экспериментальная часть

Мембраны изготовлялись из пасты смолы и полистирола (в виде тонких порошков) органическом растворителе по методике, описанной ранее [4]. Приклеенные к полиироловым трубкам мембраны высушивались на воздухе в течение нескольких дней я удаления органического растворителя, затем вымачивались в 0,1 $M$ растворе советствующего электролита до равенства потенциалов внешней и внутренней стороны мбраны. Наиболее удобными для работы оказались мембраны, содержащие 25% олы и 75% связующего вещества (полистирола), так как они сочетают достаточную ханическую прочность с сравнительно небольшим сопротивлением ($\leqslant 10^4\ \Omega/см^2$).

Для изучения хлорной функции электроды готовились из смол, насыщенных нами хлора. Бромные мембранные электроды и некоторые фторные получены из орных электродов вымачиванием в 1,0 $M$ растворе бромистого натрия и фтористого трия соответственно. Другая часть фторных электродов изготовлялась из смол, реведенных во фтор-форму.

Хлорная функция мембранных электродов изучалась при помощи следующих льванических элементов:

Ag | AgCl, NaCl 0,1 $M$ | мембрана в хлорной форме | NaCl $M$ | натриевое стекло | NaCl, AgCl 0,1 $M$ | Ag. (I)

Ag | AgCl, XCl 0,1 $M$ | мембрана в хлорной форме | XCl, AgCl, $M$ | Ag, (II)

е X = $K^+$, $Na^+$, $H^+$. $M$ — переменная концентрация электролита.

Бромная функция изучалась при помощи элементов с бромсеребряными электроми:

Ag | AgBr, NaBr 0,1$M$ | мембрана в бромной форме | NaBr $M$ | натриевое стекло | NaBr, AgBr 0,1$M$ | Ag. (III)

Ag | AgBr, NaBr 0,1$M$ | мембрана в бромной форме | NaBr, AgBr $M$ | Ag. (IV)

Для изучения фторной функции составлялся гальванический элемент:

Ag | AgCl, NaCl 0,1$M$ | мембрана во фторной форме | NaF $M$ | натриевое стекло | NaCl, AgCl 0,1$M$ | Ag. (V)

Если мембранный электрод ведет себя как обратимый по отношению к соответвующему аниону, э. д. с. элементов (II) и (IV) должна равняться нулю; э. д. с. же ементов (I), (III), (V) может быть выражена обычным уравнением для элемента з переноса:

$$E = E^\circ - 2\vartheta \lg a_{\pm MA},$$

е MA = NaCl, NaBr или NaF; $\vartheta = 2{,}303\ RT/F$; $a_\pm$ — средняя активность электроита; $E^\circ$ — э. д. с., которая определяется концентрацией внутреннего раствора и наших опытах сохраняется постоянной.

Если представить графически э. д. с. гальванических элементов (I), (III) и (V) к функцию логарифма средней активности электролита, то для обратимых элекодов должна получиться прямая с угловым коэффициентом, равным $2\vartheta$. Все измереия проводились в растворах, концентрация которых выражалась числом молей на кг растворителя ($M$). В качестве электрода сравнения использовались хлорсеребряый, бромсеребряный и натриевый стеклянный электрод*. Измерения э.д.с. цепи с мемранным электродом проводились на обычной потенциометрической установке. При рименении стеклянных электродов в цепь включался усилитель с электрометрической ампой. Точность измерений составляла 0,2—0,5 mV. Как правило, исследовалось )—12 электродов из каждой смолы.

* Состав стекла: 25% $Na_2O$, 61% $SiO_2$, 9% $B_2O_3$ и 5 $Al_2O_3$ [12].

Все опыты проведены при комнатной температуре. При неизменной концентрац внутреннего раствора (0,1 $M$) потенциал мембранного электрода устанавливался в чение часа. В случае очень разбавленных и концентрированных растворов равновес устанавливалось в течение 3—4 час.

Поскольку внутренняя часть мембранного электрода (раствор и электрод срав ния) оставалась неизменной, э. д. с. рассмотренных элементов в дальнейшем услов будет называться мембранным потенциалом.

Экспериментальные данные. Результаты измерен мембранных потенциалов при помощи гальванических элементов ( (III), (V) представлены на рис. 1—3 в виде зависимости э.д.с. от отри тельного логарифма средней активности электролита. Числа по оси орд нат относятся к нижней кривой, а каждая из последующих кривых д наглядности изображения смещена вверх на 40 mV относительно пред дущей. Результаты измерений мембранных потенциалов при помощи гал ванических элементов (II) и (IV) представлены в табл. 1—4.

Таблица 1

**Результаты измерений мембранных потенциалов в растворах хлористого натрия [элемент (II)]**

| $M_{NaCl}$, моль/кг | Электроды из смол | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | АВ-17 | OAL | ЭДЭ-10П | АВ-16 | АН-2Ф | ММГ-1 |
| | *E*, mV | | | | | |
| 0,001—0,2* | 0,0—0,5 | | | | | |
| 0,5 | 2,0 | 2,3 | 1,3 | 1,2 | 1,2 | 1,3 |
| 1,0 | 3,2 | 4,4 | 3,2 | 2,8 | 3,6 | 3,0 |

* Измерения *E* в интервале концентраций 0,001—0,2 *M* производились 0,001; 0,005; 0,01 и 0,05; 0,1; 0,2*M*.

Хлорная функция анионитовых мембран исследована в раствор KCl, NaCl и HCl. Из рис. 1 видно, что для электродов из всех смол пределах погрешности измерений получена линейная зависимость потенц ла от логарифма средней активности хлористого натрия в концентрацио

Таблица 2

**Результаты измерений мембранных потенциалов в растворах хлористого калия [элемент (II)]**

| $M_{KCl}$, моль/кг | Электроды из смол | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | АВ-17 | OAL | ЭДЭ-10П | АВ-16 | АН-2Ф | ММГ-1 |
| | *E*, mV | | | | | |
| 0,001—0,2 | 0,0—0,5 | | | | | |
| 0,5 | 2,1 | 2,3 | 1,2 | 1,2 | 1,4 | 1,5 |
| 1,0 | 3,7 | 3,5 | 2,8 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| 2,0 | 5,8 | 11,0 | 5,0 | 4,5 | 3,0 | 4,0 |
| 3,5 | 16,3 | 16,0 | 12,0 | 10,7 | 12,0 | 11,1 |

ном интервале 0,005—0,5 *M*, причем угловой коэффициент прямой со ветствует теоретическому. Нужно отметить, что небольшие отклонения

Таблица 3

**Результаты измерений мембранных потенциалов в растворах соляной кислоты [элемент (II)]**

| $m_{HCl}$, *моль/кг* | Электроды из смол | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | AB-17 | OAL | ЭДЭ-10П | AB-16 | AH-2Ф | ММГ-1 |
| | *E*, mV | | | | | |
| 0,001—0,1 | 1,0—1,5 | | | | | |
| 0,2 | 1,6 | 3,5 | 1,6 | 1,5 | 2,0 | 1,4 |
| 0,5 | 15,0 | 17,5 | 8,4 | 9,0 | 7,0 | 7,0 |
| 1,0 | 36,5 | 48,3 | 12,8 | 11,6 | 16,4 | 16,0 |
| 3,0 | 92,0 | — | 57,8 | 41,0 | — | — |

Таблица 4

**Результаты измерений мембранных потенциалов в растворах бромистого натрия [элемент (IV)]**

| $m_{NaBr}$, *моль/кг* | Электроды из смол | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | AB-17 | OAL | ЭДЭ-10П | AB-16 | AH-2Ф | ММГ-1 |
| | *E*, mV | | | | | |
| 0,001—0,2 | 0,0—0,5 | | | | | |
| 0,5 | 2,5 | 4,1 | 2,3 | 2,1 | 1,7 | 2,2 |
| 1,0 | 7,5 | 9,9 | 3,6 | 3,9 | 4,1 | 3,8 |

еоретической э.д.с. наблюдаются уже в 0,5 *M* растворе. В табл. 1—3 при-одятся результаты измерений мембранных потенциалов в растворах Cl, NaCl и HCl при помощи гальванического элемента (II). Как уже ука-ывалось, э.д.с. такого элемента, если мембранный электрод обладает еоретической хлорной функцией, должна быть равна нулю. Из табл. 1 и также видно, что в растворах хлоридов для всех электродов получена еоретическая хлорная функция в интервале концентраций 0,001—0,5 *M*. 0,5 *M* растворе заметны небольшие отклонения, которые с ростом кон-ентрации внешнего раствора возрастают. В растворах соляной кислоты табл. 3) э. д. с. элемента (II) в разбавленных растворах составляет ,0—1,5 mV вместо нуля, а в 0,5 *M* растворе отклонения уже достигают 0 mV. Этот факт можно объяснить, по-видимому, легкостью проникновения одородных ионов в мембрану по сравнению с ионами калия и натрия.

Бромная функция мембранных электродов исследовалась в растворах ромистого натрия при помощи гальванических элементов (III) и (IV). ак видно из рис. 2, для всех смол в интервале концентраций 0,005—0,2 *M* олучена линейная зависимость потенциала электродов от логарифма сред-ей активности бромистого натрия. В 0,5 *M* растворе отклонения дости-ают уже 2—4 mV. Результаты, приведенные в табл. 4 для э.д.с. элемента IV), тоже указывают на существование теоретической бромной функции растворах бромистого натрия в интервале концентраций 0,001—0,2*M*. качестве электрода сравнения в элементе (III) использовался натрие-ый стеклянный электрод. Поскольку этот электрод не исследовался в астворах бромистого натрия, предварительно была снята калибровочная ривая его в этих растворах, которая показала, что стеклянные электроды

дают натриевую функцию в растворах NaBr с той же точностью и в тех ж
пределах концентраций, что и в NaCl.

Фторная функция мембран исследовалась в растворах NaF при помощ
гальванического элемента (V). Как видно из рис. 3, для всех электрод

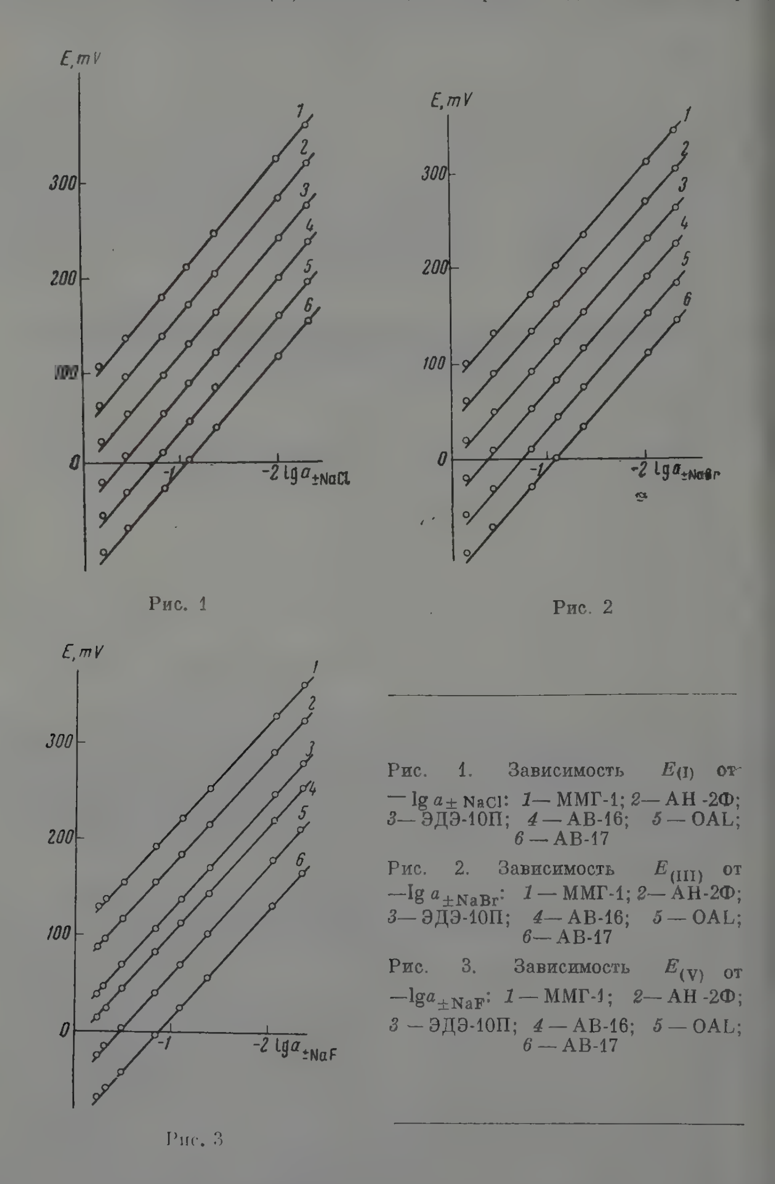



Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $E_{(I)}$ от $-\lg a_{\pm NaCl}$: *1* — ММГ-1; *2* — АН-2Ф; *3* — ЭДЭ-10П; *4* — АВ-16; *5* — OAL; *6* — АВ-17

Рис. 2. Зависимость $E_{(III)}$ от $-\lg a_{\pm NaBr}$: *1* — ММГ-1; *2* — АН-2Ф; *3* — ЭДЭ-10П; *4* — АВ-16; *5* — OAL; *6* — АВ-17

Рис. 3. Зависимость $E_{(V)}$ от $-\lg a_{\pm NaF}$: *1* — ММГ-1; *2* — АН-2Ф; *3* — ЭДЭ-10П; *4* — АВ-16; *5* — OAL; *6* — АВ-17

получена линейная зависимость потенциала электродов от логариф
средней активности фтористого натрия в интервале концентраций 0,005
0,8 *M*, причем угловой коэффициент прямых соответствует теоретичес
му. Отклонения начинаются в ~1,0 *M* растворе и составляют 2—4 m
При измерениях в растворах фтористого натрия в качестве внутреннего р

вора был применен 0,1 *M* раствор NaCl и соответственно хлорсеребряный электрод. Результаты опытов показали, что при этом изменяются олько абсолютные величины потенциалов для электродов из разных смол, о зависимость э. д. с. от логарифма средней активности фтористого натия во внешнем растворе линейна и имеет теоретическую величину наклоа, соответствующую фторной функции. При изучении фторной функции качестве электрода сравнения был применен натриевый стеклянный лектрод, который был выдержан в течение недели в насыщенном растворе NaF, а затем прокалиброван по растворам NaCl, при этом калибровочая кривая осталась такой же, как до вымачивания. Электроды, изготовенные из фторной формы смолы, ведут себя так же, как обменные, полуенные из мембран в хлорной форме путем замещения хлор-иона на фторон. Следовательно, нет необходимости обязательно изготовлять электоды из смолы, переведенной в соответствующую форму для получения лектродов, обратимых к данному иону.

Сопоставление результатов для потенциалов мембранных электродов растворах галогенидов позволяет сделать некоторые обобщения. Мемранные электроды из всех исследованных смол можно применять для змерения активности в растворах бромидов в интервале концентраций ,001—0,2 *M*; в растворах хлоридов — в интервале концентраций 0,001—,5 *M* и в растворах фторидов — в интервале 0,005—0,8 *M*, т. е. концентационный интервал, где выполняется электродная функция, зависит т природы аниона. Отклонения начинаются для концентраций, при коорых заметным становится перенос через мембрану катиона, поэтому чем одвижнее анион, тем позже наступают отклонения. Природа смолы также влияет на величину мембранных потенциалов. Концентрационный интервал, в котором мембранные электроды ведут себя как идеально обратиые, для электродов из всех смол одинаков, но абсолютные величины отклонений экспериментальной э. д. с. от теоретической при одной и той же концентрации внешнего раствора значительно больше для электродов из нионитов АВ-17 и OAL (табл. 2 —4), чем для электродов из других смол. Как показали ориентировочные опыты в смешанных растворах, для исследованных одновалентных анионов ($F^-$, $Cl^-$, $Br^-$) различные аниониты не обнаруживают заметной специфичности.

## Выводы

1. Исследованы электродные свойства мембран из различных анионообменных смол в растворах хлоридов, бромидов и фторидов.

2. Показано, что мембранные электроды из всех исследуемых смол дают теоретическую электродную функцию в растворах фторидов в интервале концентраций 0,005—0,8 *M*, в растворах хлоридов в интервале концентраций 0,001—0,5 *M* и в растворах бромидов в интервале 0,001—0,2 *M*.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
19. III. 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. R. E. Kressman, J. Appl. Chem., 4, 123—129, 1954.
2. M. Kahlweit, Z. phys. Chem., 6, 45, 1956.
3. Е. А. Матерова, Ф. А. Кожакина, Б. П. Никольский, Ж. физ. химии, 29, 105, 1955.
4. Ф. А. Белинская, Е. А. Матерова, Вестн. ЛГУ, № 16, вып. 3, 1957.
5. D. Hutchings, R. J. P. Williams, Discuss. Faraday Soc., № 21, 192, 1956.
6. S. K. Sinha, J. Indian Chem. Soc., 31, 572, 577, 1954.
7. K. Sollner, H. P. Gregor, J. Phys. Chem., 54, 330, 335, 1950.
8. S. K. Sinha, Science and Culture, 18, № 11, 1953; J. Indian Chem. Soc., 31, 8, 1954.

9. A. S. B a s u, Science and Culture, 21, 447, 1956.
10. M. H. G o t t l i e b, R. N e i n o f, K. S o l l n e r, J. Phys. Chem., 61, № 2, 1957
11. J. S. P a r s o n s, Analyt. Chem., 30, 1262, 1958.
12. М. М. Ш у л ь ц, Л. Г. А й о, Вестн. ЛГУ, № 8, 153, 1955.

---

## A STUDY OF THE ELECTRODE PROPERTIES OF ANION EXCHANGING MEMBRANES

***E. A. Materova*** **and** ***Z. S. Alagova*** *(Leningrad)*

Summary

The electrodic behavior of membranes made of various anion exchanging resins has been investigated. It has been shown that in a certain concentration range the membrane electrodes are reversible to $F^-$, $Cl^-$ and $Br^-$ ions.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIV 1960 № 12

# ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ КРИВЫЕ НА РТУТИ ЭТАНОЛОВЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ЙОДИСТОГО НАТРИЯ

*Г. А. Корчинский*

В настоящее время строение двойного электрического слоя в основном исследуется в водных растворах. Спиртовые растворы исследованы сравнительно мало. В частности, почти совсем не изучались спиртовые растворы, содержащие ионы водорода.

С целью заполнения этого пробела нами изучались методом электрокапиллярных измерений системы: этанол — хлористый водород, этанол — йодистый натрий. Этим методом можно получить данные, выражающие изменение поверхностного натяжения в зависимости от поляризации металла, и на основании этих данных рассчитать дифференциальную емкость двойного электрического слоя. Кроме того, при помощи уравнения Гиббса, имеющего вид:

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i, \qquad (1)$$

можно рассчитать адсорбцию $i$-го компонента, где $\sigma$ — поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз; $\Gamma$ — количество грамм-молекул адсорбированного вещества на 1 $см^2$ поверхности; $\mu$ — химический потенциал.

Это уравнение, как показал А. Н. Фрумкин, применимо к равновесию на границе раствор — ртуть, и в этом случае принимает вид:

$$d\sigma = -\varepsilon d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i, \qquad (2)$$

$\varepsilon$ — заряд единицы поверхности металла; $\varphi$ — потенциал поляризации.

## Экспериментальная часть

Электрокапиллярные измерения производились при помощи капиллярного электрометра типа Гуи [1] с различными капиллярами, диаметр которых был в пределах от 20 до 50 $\mu$.

Ртуть очищалась методом многократного пропускания через колонку, заполненную подкисленным азотной кислотой 5%-ным раствором $Hg(NO_3)_2$. После этого ртуть еще раз тщательно промывалась дистиллированной водой и перегонялась. Хлористый водород получали при взаимодействии хлористого натрия с серной кислотой. Образовавшийся HCl направлялся в две склянки Тищенко, заполненные серной кислотой, а затем через хлоркальциевую трубку в плоскодонную, до половины заполненную этанолом колбу с длинной шейкой. Содержание HCl определялось по прибыли в весе этанола. Последующие растворы готовились методом разбавления. Количество HCl в растворе дополнительно проверялось титрованием.

Этанол абсолютировался при помощи $CuSO_4$ кипячением с обратным холодильником в течение 6 час.; затем отгоняли и снова операцию повторяли. Остаточная влага удалялась десятичасовым кипячением этанола над металлическим кальцием, полученный этанол имел $d^{20}$ 0,7893. Все остальные соли очищались перекристаллизацией в дистиллированной воде, затем прокаливались.

Калибровочным раствором служил 1$N$ раствор $Na_2SO_4$. Измерение калибровочной кривой производилось относительно нормального каломельного электрода. Измерения электрокапиллярных кривых этаноловых растворов производились относительно электрода, состоящего из 0,2 $N$ $NH_4NO_3$ этанолового раствора, насыщенного KCl и $Hg_2Cl_2$. А. Н. Фрумкиным показано, что такой электрод сравнения имеет устойчивый потенциал. Измерения производились при 25°±1° в закрытом сосуде, который соединялся через промежуточный сосуд, заполненный 0,2 $N$ $NH_4NO_3$, а промежуточный со-

суд с основным соединялся через стеклянную трубку, с вложенной в нее фильтровальной бумагой, один конец которой хорошо смачивался исследуемым раствором, а другой конец — 0,2 $N$ $NH_4NO_3$. В основной сосуд через резиновую пробку вводился капилляр электрометра и конец соединительной трубки. В дополнительный сосуд вводился другой конец трубки и конец электрода сравнения. Воспроизводимость результатов с одним и тем же капилляром были до 0,5 *дин/см*, а с различными капиллярами — 1 *дин/см*. Эти погрешности обусловлены главным образом сравнительно меньшей подвижностью мениска в спиртовом растворе, чем в водном. Кроме того, эта подвижность также зависит от диаметра капилляра. В связи с этим мы производили измерения с различными капиллярами, а затем брали среднее значение.

Для этаноловых растворов NaJ нами проведены электрокапиллярные измерения в интервале концентраций от 0,005 до $2N$ и потенциалов от

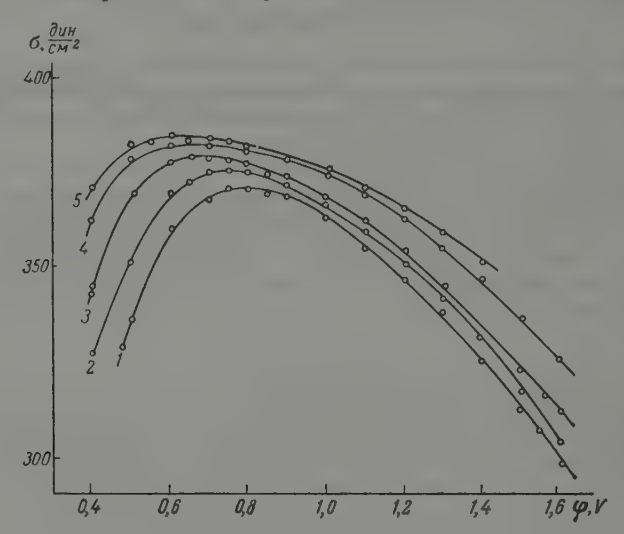



**Рис. 1. Электрокапиллярные кривые этаноловых растворов йодистого натрия:** *1* —$2N$; *2*—$1N$; *3*—$0,1N$; *4*—$0,01N$; *5*—0,005 $N$

—0,4 до —1,6V. При больших отрицательных потенциалах в разбавленных растворах йодистого натрия наблюдалась осцилляция столбика ртути. По-видимому, это связано с возникновением в определенной части капилляра обедненного ионами пространства вследствие их адсорбции. На основании экспериментальных данных построены электрокапиллярные кривые (рис. 1), выражающие зависимость поверхности натяжения от потенциала ртути. Каждая электрокапиллярная кривая отвечает определенной концентрации йодистого натрия в этиловом спирте. Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации йодистого натрия максимум соответствующей электрокапиллярной кривой понижается и одновременно сдвигается в сторону большего катодного потенциала ртути. По форме кривая становится все более симметричной. Кривая, выражающая зависимость между потенциалом при максимуме электрокапиллярной кривой и концентрацией раствора имеет параболическую форму.

Результаты электрокапиллярных измерений для системы этиловый спирт — хлористый водород изображены на рис. 2. Электрокапиллярные кривые в случае этаноловых растворов HCl, как видно из рис. 2, имеют свои особенности, по сравнению с электрокапиллярными кривыми растворов NaJ.

По форме электрокапиллярные кривые хлористого водорода более асимметричны, и ход катодной части кривой менее крутой, чем катодная

асть в случае йодистого натрия. Понижение максимума электрокапиллярной кривой HCl в два и более раза меньше, чем понижение максимума электрокапиллярной кривой в этаноловых растворах NaJ. При больших катодных потенциалах в разбавленных этаноловых растворах HCl наблюдается разрыв столбика ртути.

Максимум электрокапиллярной кривой для системы этанол — хлористый водород сильно сдвинут влево, т. е. в сторону меньшего катодного потенциала, по сравнению с максимумом электрокапиллярной кривой системы этанол — йодистый натрий. Причем интересно отметить, что этот сдвиг для всех растворов одинаковой концентрации NaJ и HCl является постоянным и равен 0,28 V, иначе говоря, в равноконцентрированных этано-

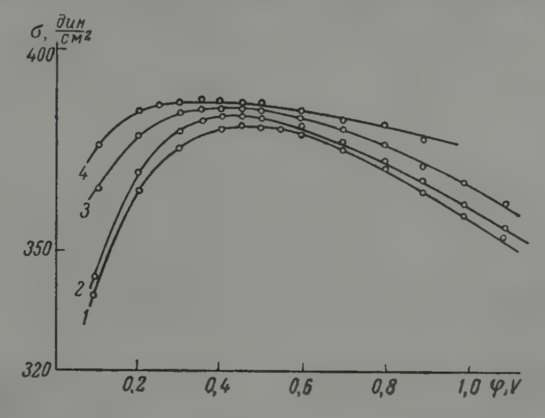



Рис. 2. Электрокапиллярные кривые этаноловых растворов хлористого водорода: *1*—2*N*; *2*—1*N*; *3* — 0,1*N*; *4*—0,01 *N*

ловых растворах сдвиг максимума электрокапиллярной кривой HCl в сторону меньшего катодного потенциала относительно максимума электрокапиллярной кривой NaJ равен постоянной величине.

## Обсуждение результатов

Наблюдаемые особенности катодной части ветвей кривых в случае растворов хлористого водорода главным образом зависят от свойств ионов водорода в этаноловых растворах. Можно предположить, что ион водорода окружен сольватной оболочкой, которая, во-первых, уменьшает взаимодействие с электрическим полем, во-вторых, препятствует иону водорода плотную подойти к поверхности металла и тем самым максимально понизить поверхностное натяжение. Этот вывод следует из анализа дифференциальной емкости двойного электрического слоя, вычисленной графическим методом на основе электрокапиллярных кривых и изображенной на рис. 3.

Если мы возьмем значение емкости на 0,18 V влево и вправо от максимума электрокапиллярной кривой и на основании этих данных вычислим отношение расстояний, на которые подходят анионы $d_а$ и катионы $d_к$, то получим для 1*N* раствора $d_к/d_а = 3$, в то время как эта величина для разбавленных водных растворов равна двум [2].

Следует отметить, что с уменьшением концентрации этаноловых растворов HCl величина $d_к/d_а$ растет. Отсюда следует, что ион водорода в этаноловых растворах значительно сольватирован. Для этаноловых растворов NaJ эта величина будет 2,4 и почти не изменяется с изменением концентрации. Правда, в связи с особенностью данных кривых рис. 4, пришлось

интервал влево и вправо от максимума взять на 0,1 V. По-видимому, ион водорода сильнее сольватирован, чем ион натрия.

Из рис. 3 видно, что кривые зависимости емкости двойного электрического слоя от потенциала ртути в разбавленных растворах имеют максимум, значение которого отвечает 0,52 V. Эта величина почти совпадает с данными для водных растворов [3].

В концентрированных растворах минимум емкости двойного электрического слоя не наблюдается. Таким образом с ростом концентрации хлористого водорода диффузная структура двойного электрического слоя исчезает.

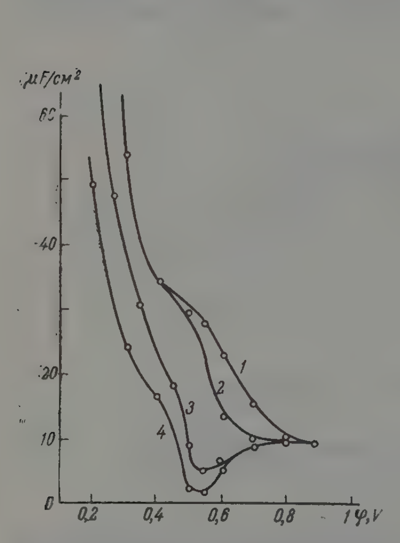



Рис. 3. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала для этаноловых растворов хлористого водорода: *1* — 2*N*; *2*—1*N*; *3*—0,1*N*; *4*—0,01*N*

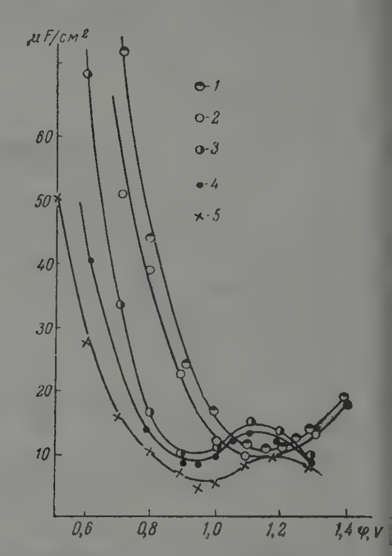



Рис. 4. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала для этаноловых растворов йодистого натрия: *1*—2*N*; *2*—1*N*, *3*—0,1*N*; *4*—0,01*N*; *5*—0,005*N*

Совсем иная картина наблюдается в этаноловых растворах йодистого натрия. Все растворы NaJ имеют минимум дифференциальной емкости (рис. 4). Для концентрированных растворов кривые имеют такую же форму, как для 0,1 *N* метанолового раствора KF [4]. Однако с уменьшением концентрации эта форма кривой нарушается: наблюдается минимум двойного электрического слоя; причем минимум сильно смещается в сторону меньшего катодного потенциала, а на месте минимума появляется максимум.

По-видимому, это вызывается тем, что при данных $\varphi_{макс}$ ион натрия подходит на минимальное расстояние от поверхности металла, с одной стороны, и, с другой стороны, наличием аниона с высокой специфической адсорбцией, которая имеет, очевидно, некоторое влияние на катодную часть кривой. Высокой специфической адсорбцией NaJ объясняется то, что с увеличением концентрации на один и тот же порядок HCl и NaJ пограничное натяжение уменьшается в два с лишним раза больше для NaJ, чем для HCl, а сдвиг $\varphi_{мин}$HCl относительно $\varphi_{мин}$NaJ для 0,01*N* растворов составляет 0,43 V, и минимум емкости имеет значение гораздо больше для растворов NaJ.

Здесь следует отметить, что мы пренебрегали диффузионным потенциалом на границе раздела раствор—раствор, поскольку он мал и находится в пределах погрешностей данного метода измерения. Например, расчеты

о формуле Гендерсона для растворов 0,01$N$ хлористого водорода дают ачения 0,0149 V, для йодистого натрия 0,01 $N$ — 0,0139 V.

Из опытных данных видно, что минимум емкости с ростом концентраии резко увеличивается, а затем стремится к предельной величине, а это начит, что активные центры поверхности ртути, начиная с 1$N$ расвора, полностью заполнены адсорбированными ионами. Во всех случаях начение минимума емкости в этаноловых растворах значительно меньше, ем в водных растворах. Это находится в хорошем согласии с представлением о строении двойного электрического слоя.

Дифференциальная емкость также зависит от адсорбции ионов и конентрации растворов. Особый интерес представляет адсорбционный потенциал для выяснения природы двойного электрического слоя. Количественное значение этого потенциала для растворов кислот различных конентраций было вычислено из максимума электрокапиллярной кривой 5] при помощи уравнения:

$$\psi_1 = \varphi_{\text{макс}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\pm} + \varphi_0, \tag{3}$$

— адсорбционный потенциал; $\varphi_{\text{макс}}$ — потенциал максимума электрокапиллярной кривой; $a_{\pm}$ — средняя активность ионов; $\varphi_0$ — потенциал ормального водородного электрода, отнесен к электроду, в котором скачок потенциала в двойном слое равен нулю.

Такие расчеты применялись [6] и показали, что специфическое влияние оверхности ртути на возникновение адсорбционных потенциалов не ень велико.

Позже А. Н. Фрумкин, исходя из термодинамики электрокапиллярных влений, доказал применимость таких расчетов для концентрированных астворов [7].

Мы не имеем пока возможности определить непосредственно $\psi_1$-потенал из наших данных, но мы можем определить угловой коэффициент $\psi_1/\partial \ln a_{\pm}$, что является удобным методом проверки строения двойного ектрического слоя, в данном случае для этаноловых растворов.

Мы производили измерения против постоянного электрода сравнения, поэтому уравнение (3) можно записать:

$$\psi_1 = \varphi^{(1)}_{\text{макс}} + \varphi_n + \varepsilon_d,$$

$^{(1)}_{\text{макс}}$ — максимум электрокапиллярной кривой, измеренный против постоянного электрода сравнения; $\varphi_n$ — потенциал электрода сравнения; $\varepsilon_d$ — диффузионный потенциал.

Отсюда угловой коэффициент в первом и втором случаях:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \ln a_{\pm}} = \frac{\partial \varphi_{\text{макс}}}{\partial \ln a_{\pm}} + \frac{RT}{F}, \tag{4}$$

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \ln a_{\pm}} = \frac{\partial \varphi^{(1)}_{\text{макс}}}{\partial \ln a_{\pm}}.$$

Таким образом для определения углового коэффициента в нашем лучае необходимо определить только величину $\partial \varphi'_{\text{макс}} / \partial \ln a_{\pm}$.

Если известен угловой коэффициент, то можно вычислить $(\partial \Gamma_{\text{к}} / \partial \Gamma_{\text{а}})_{a_{\pm}}$ з уравнения [8]:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial \ln a_{\pm}} = -\frac{RT}{F} \frac{1 + (\partial \Gamma_{\text{к}} / \partial \Gamma_{\text{а}})_{a_{\pm}}}{1 - (\partial \Gamma_{\text{к}} / \partial \Gamma_{\text{а}})_{a_{\pm}}}. \tag{5}$$

Из рис. 5 и уравнения (4) видно, что между $\psi_1$-потенциалом для эт ноловых растворов HCl и NaJ и логарифмом средней активности ионс раствора существует линейная зависимость, правда, начиная с концен рации 0,01 $N$ HCl, эта закономерность, очевидно, нарушается. Как мы ви дели, сдвиг максимума электрокапиллярной кривой (при $c_{NaJ} = c_{HCl}$ растворов HCl и NaJ и, по-видимому, равный постоянной величине по тенциал тоже должен увеличиваться на одинаковую величину, однако это только приближенно соблюдается в разбавленных растворах. Очеви но, это связано с тем, что при переходе от разбавленных растворов к кон центрированным изменяются термодинамические свойства [8].

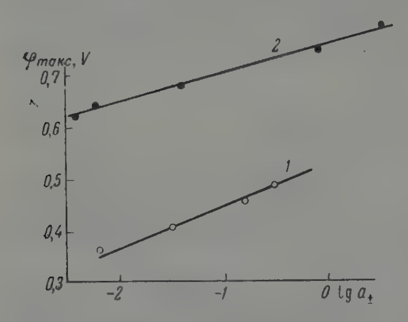



**Рис. 5.** Зависимость максимума электрокапиллярной кривой от логарифма средней активности ионов раствора: *1*—HCl; *2*—NaJ

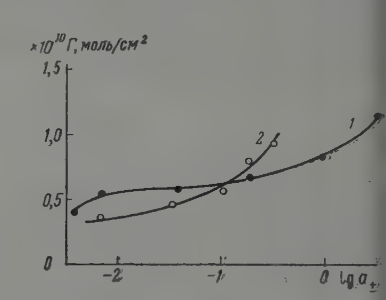



Рис. 6. Зависимость адсорбции мол кул на незаряженной поверхности рт ти: *1* —йодистого натрия; *2* — хлор стого водорода

Для растворов NaJ угловой коэффициент из опытных данных полу чается равным — 0,9 $RT/F$, а для HCl — 1,29$RT/F$. Откуда из уравнени (5) для HCl $(d\Gamma_к/d\Gamma_а)_{a\pm} = 0{,}12$. Это значит, что при сдвиге потенциала положительную сторону вблизи точки нулевого заряда на 8 анионов в по верхностном слое появляется только один анион, т. е. эффект почти в тр раза меньше, чем в водных растворах [7].

Различие свойств растворов NaJ и HCl объяснялось, главным обра зом с точки зрения способности данных веществ к адсорбции.

Поэтому, чтобы количественно сравнить адсорбционные способност этих веществ из этаноловых растворов на поверхности незаряженно ртути, при помощи уравнения (2) мы рассчитали величину адсорбци Эти данные представлены на рис. 6. Коэффициенты активности дл данных растворов были получены графической интерполяцией данны [8,9].

Как видно, в равноконцентрированных растворах адсорбция NaJ го раздо больше, чем HCl. Кроме того, кривая адсорбции йодистого натри имеет свою особенность: сначала адсорбция сильно растет с ростом лога рифма активности, начиная от 0,01 до 1$N$ рост становится незначитель ным, а затем адсорбция снова сильно возрастает, в то время как адсорб ция хлористого водорода возрастает монотонно. Замечательно то, чт эти изменения наблюдаются в тех же пределах концентраций, в кото рых они имеют место для дифференциальной емкости двойного электри ческого слоя. Поэтому мы можем сделать вывод, что смещение мини мума емкости двойного электрического слоя вызывается адсорбцией.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. А. В. Пам филову за руководство работой и доц. Е. Г. Иванчевой за ценны замечания.

## Выводы

1. Произведены электрокапиллярные измерения этаноловых растворов в интервале концентраций 0,005—2 $N$ йодистого натрия и хлористого одорода.

2. В равноконцентрированных этаноловых растворах сдвиг максимуа электрокапиллярной кривой хлористого водорода относительно макимума электрокапиллярной кривой йодистого натрия равен постоянной еличине 0,28 V.

3. Рассчитана графическим методом дифференциальная емкость войного электрического слоя. Показано, что минимум емкости разбавенных растворов HCl лежит при значении потенциала 0,52 V, а при боее высоких концентрациях минимум исчезает. Значение минимальной мкости растет с ростом концентрации и в случае растворов NaJ стремитя к предельной величине и зависит от адсорбции аниона.

4. Величина адсорбции HCl из этаноловых растворов больше, чем из одных. Не существует линейной зависимости между величиною адсорбции и логарифмом активности ионов, а следовательно, не имеется прямой ависимости между величиной адсорбции и адсорбционным потенциалом.

5. Найдена линейная зависимость между величиной адсорбционного отенциала и логарифмом активности ионов хлористого водорода и йодитого натрия.

6. Исследования показывают, что этаноловые растворы имеют ряд обих свойств с водными растворами, но количественное значение этих войств различное.

Винницкий педагогический институт

Поступила 23. III. 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919.
2. Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, **20**, 679, 1946.
3. М. А. Ворсина и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **17**, 295, 1943; **19**, 171, 1945.
4. S. Minc, J. Jastrzbska, Roczn. chem., **31**, 735, 1957.
5. З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **18**, 268, 1944.
6. В. С. Гуренков, Ж. физ. химии, **30**, 1830, 1956.
7. А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, **30**, 2066, 1956.
8. М. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Ж. физ. химии, **29**, 1614, 1955.
9. Справочник химика, Госхимиздат, т. 3, 1952.

---

## ELECTROCAPILLARY CURVES ON MERCURY OF ETHANOL SOLUTIONS OF HYDROGEN CHLORIDE AND SODIUM IODIDE

***G. A. Korchinskiĭ*** *(Vinnitsa)*

Summary

Electrocapillary measurements have been made of ethanol solutions of various concentrations of NaJ and HCl. The shift in maximum of the HCl curve with respect to that of NaJ at $C_{NaJ} = C_{HCl}$ has been shown to be of constant value = 0.28 $V$. The differential capacity minimum of the electrical double layer has been found to lie at a potential of 0.52V. in the case of dilute HCl solutions and to disappear in the case of concentrated solutions. All solutions of NaJ possess a differential capacity minimum that depends upon the adsorption of the ions. For the ethanol HCl and NaJ solutions a linear dependence has been revealed between the value of the adsorption potential and the logarithm mean ionic activity of the solutions. The adsorption on an uncharged mercury surface has been calculated and it has been shown that ethanol and aqueous solutions have a number of properties in common.

Т. XXXIV 1960 № 1

# АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДОРОД — УГЛЕКИСЛОТА — ОКИСЬ УГЛЕРОДА — ВОДЯНОЙ ПАР.

## VII. АДСОРБЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА

*Л. Г. Антонова, Т. Г. Фильченкова, Ф. П. Ивановский и А. И. Красильщиков*

В предыдущей статье [1] были описаны опыты по исследованию потен циала адсорбции сухого и влажного водорода и углекислого газа на мед и кобальте при 250 и 300°. Исследование было выполнено методом измере ния электрохимического потенциала пористой металлической пленки среде исследуемого газа с использованием специальных сортов нагретог стекла в качестве твердого электролита.

В настоящей статье мы описываем опыты по исследованию электрохи мического потенциала адсорбции окиси углерода на различных металлах причем методика исследования была сохранена прежняя [1]. Воспроизво димость измерений составляла приблизительно ± 25 mV. Точность за меров ± 1 mV.

### Экспериментальная часть

Опыты по адсорбции окиси углерода проводились применительно реакции конверсии окиси углерода с водяным паром. Взаимодействи окиси углерода с водяным паром был посвящен ряд исследований, глав ным образом на окисно-железном [2—5] и отчасти на кобальтовом [6 катализаторе. В последнее время эта реакция была исследована также и н более активных окисных катализаторах смешанного типа [7].

Очистка окиси углерода в наших опытах достигалась пропускание при 350° через печь с восстановленной медью, далее через печь с медью осажденной на силикагеле, при 250°, через сосуд для вымораживания пр температуре около —70°, через аскарит, через активированный уголь силикагель. В начале измерений кривые потенциал—время имеют не сколько ломаный характер, но выравниваются через 1,5—2 часа от начал опыта.

Опыты на кобальте. Опыты по адсорбции окиси углерод проводились на пленке из кобальта при 250°. На кобальте в атмосфер окиси углерода легко устанавливается значение электрохимического по тенциала около —750 mV против воздушносеребряного электрода сравне ния. Таким образом окись углерода из всех исследованных нами газо является наиболее энергичным, после водорода, восстановителем.

В отличие от углекислого газа на меди [1] и аналогично этилену н меди [8], адсорбированная на кобальте окись углерода не десорбируетс полностью в атмосфере водорода при 250° и, очевидно, прочно удержи вается поверхностью кобальта.

На рис. 1 дана общая картина адсорбции газов на кобальте при 250°

Опыты на железе. Опыты по адсорбции окиси углерода н железе проводились при 425°. Электрохимический потенциал адсорбци окиси углерода при этом оказывается весьма близким к потенциалу н кобальте.

На обоих металлах (железо и кобальт), несмотря на различие темпера-туры (425 и 250°), потенциал оказывается равным около —750 mV против воздушносеребряного электрода сравнения.

В атмосфере водорода на железе не происходит заметной десорбции окиси углерода и сохраняется потенциал, соответствующий окиси угле-рода. Мы уже отмечали выше сходное обстоятельство в отношении кобаль-

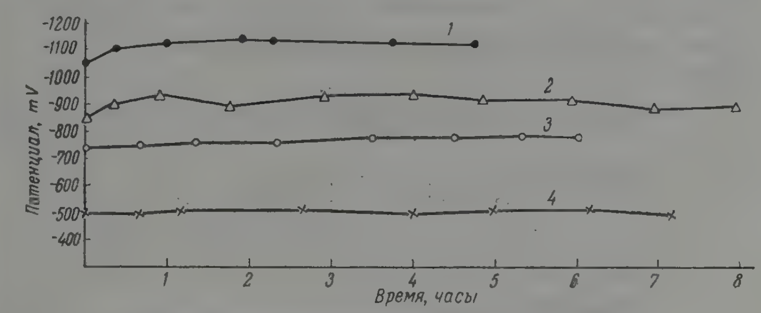



Рис. 1. Адсорбция газов на кобальте при 250°: *1* — $H_2$; *2*—$H_2$ после CO; *3*—CO; *4*—$CO_2$

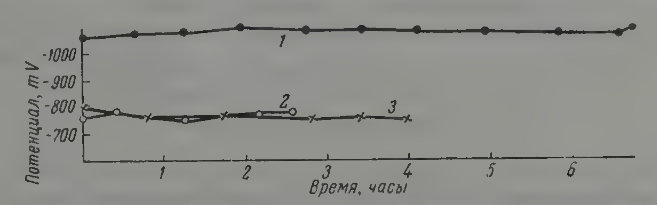



Рис. 2. Адсорбция водорода и окиси углерода на железе при 425°: *1*—$H_2$; *2*—$H_2$ после CO; *3*—CO

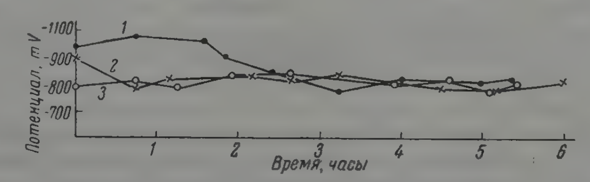



Рис. 3. Адсорбция окиси углерода на никеле при 425°; кривые *1*, *2*, *3* соответствуют различным опытам

та. Однако на железе этот факт выражен в еще более значительной сте-пени. Особенно ясно это видно на сводном графике на рис. 2 для железа.

Опыты на никеле. Опыты по адсорбции окиси углерода на никеле проводились также при 425°. Результаты показаны на рис. 3.

Электрохимический потенциал адсорбции окиси углерода на никеле (около — 800 mV) близок к значениям потенциала на железе и кобальте.

Опыты на серебре. Опыты по адсорбции окиси углерода на серебре проводились также при 425°. Результаты показаны на рис. 4.

Серебряная пленка, в отличие от пленок других металлов, получалась восстановлением азотнокислого серебра не водородом, а сегнетовой солью (серебряное зеркало). Окись углерода адсорбировалась на такой пленке непосредственно после ее изготовления, а также после предварительной адсорбции водорода. Результаты в обоих случаях оказались практиче-ски одинаковыми. Наоборот, в случае адсорбции водорода на свежей плен-

ке и после предварительной адсорбции окиси углерода результаты оказались различными (рис. 4).

Потенциал адсорбции окиси углерода на серебре равен около — 800 mV против воздушносеребряного электрода сравнения.

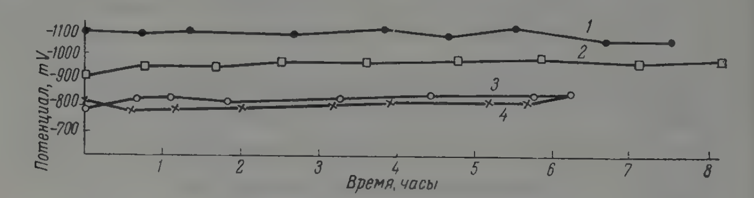



Рис. 4. Адсорбция водорода и окиси углерода на серебре при 425°: 1 — $H_2$; 2 — $H_2$ после CO; 3 — CO после $H_2$; 4 — CO

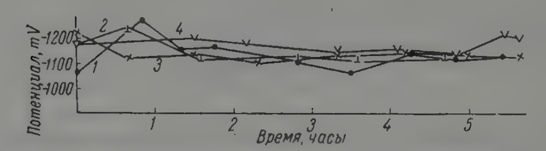



Рис. 5. Адсорбция окиси углерода на меди при 425°; кривые 1, 2, 3, 4 отвечают различным опытам

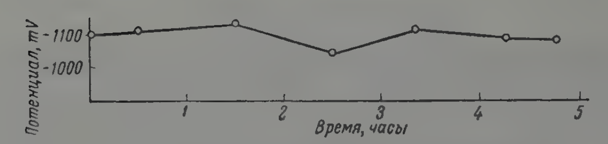



Рис. 6. Адсорбция окиси углерода на меди при 425° после адсорбции азота

Опыты на меди. Несколько неожиданными оказались результаты опытов по адсорбции окиси углерода на меди. Эти опыты были проведены при 425°. Результаты этих опытов показаны на рис. 5.

Как видно на этом рисунке, электрохимический потенциал адсорбции окиси углерода на меди (около — 1100 mV) весьма заметно отличается от потенциала на железе и кобальте (около — 750 mV).

Следует отметить, что потенциал при адсорбции окиси углерода на меди был сравнительно близок к потенциалу при адсорбции водорода на этом металле [1].

Нами были поставлены следующие дополнительные опыты. После восстановления в токе водорода пленка прогревалась при 425° в токе чистого азота. При этом устанавливался электрохимический потенциал адсорбции азота на меди, т. е. около — 400 mV. Затем пленка прогревалась при 425° в атмосфере окиси углерода. В этом случае, так же как и в других опытах с окисью углерода на меди, устанавливалось значение потенциала около — 1100 mV.

Результаты одного из таких опытов показаны на рис. 6. Сравнение рис. 5 и 6 показывает, что потенциал при адсорбции окиси углерода на меди после адсорбции водорода и после адсорбции азота практически одинаков.

Наличие у окиси углерода двух различных значений потенциала при сорбции (—1100 mV на меди и около — 800 mV на остальных металлах) водит на мысль о том, что здесь сказывается сложная электронная струура окиси углерода.

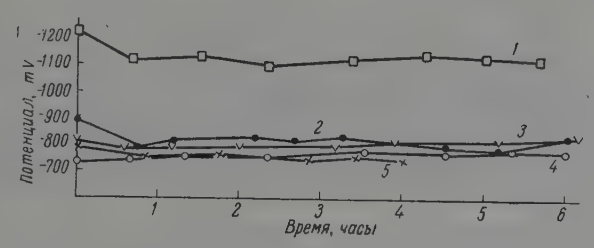



Рис. 7. Адсорбция окиси углерода на различных металлах: *1* — на Cu при 425°; *2*—на Ni при 425°; *3* — на Ag при 425°; *4* — на Co при 250°; *5* — на Fe при 425°

Таким образом, из всех исследованных металлов несколько особняком оит медь. Эти соотношения особенно наглядно видны на сводном графи (рис. 7), где показаны значения потенциала адсорбции окиси углерода различных металлах.

## Обсуждение результатов

Во всех исследованных нами до сего времени случаях адсорбция газа металле при повышенной температуре сопровождалась наличием оп деленного скачка электрохимического потенциала. Как правило, ве ичина подобного скачка потенциала приблизительно соответствует ычно наблюдаемым значениям скачка электродного потенциала на гра ице металла с раствором. Хорошая воспроизводимость полученных ре ультатов говорит о равновесном характере наблюдаемых скачков потен иала при использовании стекла в качестве твердого электролита.

Эти экспериментальные данные не могут быть объяснены без представ ения о том, что адсорбированный на металле газ находится в равно есии с газовыми ионами, растворенными в стекле или адсорбированными а поверхности стекла.

Наблюдаемый скачок потенциала должен определяться именно этим авновесием и принципиально не должен зависеть от какого-либо науглеоживания или иного возможного изменения поверхности металла.

Уже неоднократно высказывалась мысль о том, что каталитическая ктивность металла сводится к его способности ионизировать адсорбироанный на нем газ [9—14]. Следствием таких представлений являются отельные попытки поставить каталитическую активность в непосредственую связь с электронной структурой металла [11].

Следует, однако, отметить, что способность к ионизации адсорбированых молекул газа определяется в общем случае не только электронной труктурой металла, но также и природой газа и прочностью адсорбионной связи газа с поверхностью этого металла [15]. Действительно, нергия электронного перехода от металла к газу, или в обратном направении, зависит не только от работы выхода электрона, но и от сродства азовой молекулы к электрону и от энергии адсорбционной связи аза с металлом. Поэтому электрохимический потенциал является наиолее типичной характеристикой каталитических особенностей адсорента.

Выполненные в данной работе измерения дают представления о ион зации адсорбированного на металле газа в присутствии стекла, т. е., п видимому, на поверхности раздела металл—стекло.

Весьма возможно, что окись углерода является промежуточным со динением, способным, в зависимости от природы металла, адсорбироват ся как с присоединением, так и с отщеплением электронов. Действител но, окись углерода, с одной стороны, является весьма сильным восстан вителем, в особенности, например, на меди (рис. 7), и легко вступает взаимодействие с кислородом; с другой стороны, хорошо известны такж и реакции взаимодействия окиси углерода с водородом.

Весьма важным является тот факт, что потенциал адсорбции оки углерода на меди оказывается приблизительно на 300 mV более отриц тельным, чем на всех остальных исследованных металлах (железо, кобаль никель, серебро).

По-видимому, именно в сложной электронной структуре окиси углер да и в избирательном характере адсорбционного сродства и следует иска пути к объяснению этого факта. Действительно, медь обычно рекоменд ется как специфический катализатор для соединения CO с кислородо а никель и железо — для взаимодействия ее с водородом.

## Выводы

1. Был исследован электрохимический потенциал адсорбции оки углерода на кобальте при 250° и на железе, никеле, серебре и меди пр 425°.

2. Исследования проводились методом измерения потенциала пори той металлической пленки в среде исследуемого газа с использование стекла в качестве твердого электролита, по отношению к воздушносере ряному электроду сравнения.

3. Потенциал при адсорбции окиси углерода на меди оказывается при лизительно на 300 mV более отрицательным, чем на всех остальных и следованных металлах.

4. Дано предварительное обсуждение полученных результатов.

Государственный институт
азотной промышленности

Поступила
25. III. 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Г. Антонова, Ф. П. Ивановский, Т. Г. Фильченкова, А. I Красильщиков, Ж. физ. химии, 33, 416, 1959.
2. В. А. Ройтер, С. С. Гаухман, Н. П. Писаржевская, Т. М. Гва лия, Ж. прикл. химии, 18, 439, 1945.
3. Н. Б. Кулькова и М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 23, 695, 1949.
4. F. G. Gaupichler, Industr. Engng Chem., 30, 578, 1938.
5. C. Padovani a. A. Lotteri, J. Soc. Chem. Ind., 56, 391, 1937.
6. Н. В. Добровольская и Б. П. Брунс, Тр. ГИАП, Госхимиздат, 104, 1956.
7. Ф. П. Ивановский, Г. Е. Брауде и Т. А. Семенова, Тр. ГИАП Госхимиздат, 8, 76, 1957.
8. Л. Г. Антонова, А. И. Красильщиков, Тр. ГИАП, Госхимиздат, 292, 1957.
9. Л. В. Писаржевский, Избранные труды. Изд-во АН УССР, Киев, 193
10. В. А. Ройтер, Ж. физ. химии, 4, 457, 1933.
11. G. M. Schwab, Trans. Faraday Soc., 42, 689—1946.
12. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 8, 110, 1955.
13. А. Н. Теренин, Проблемы кинетики и катализа 8, 17, 1955.
14. М И. Темкин, Сб. Вопр. хим. кинет., катал. и реакц. способн., Изд-во А СССР, М., 1955, стр. 484.
15. Г. К. Боресков, Сб. Гетерог. катализ в химической промышленности, Го химиздат, М., 1955, стр. 5.

# ADSORPTION PHENOMENA IN THE SYSTEM HYDROGEN—CARBON DIOXIDE — CARBON MONOXIDE—WATER VAPOR. II.

***L. G. Antonova, T. G. Fil'chenkova, F. P. Ivanovskiǐ, A. N. Krasil'shchikov*** *(Moscow)*

Summary

The electrochemical adsorption potential of carbon monoxide on cobalt at 250° and iron, nickel, copper and silver at 425° was investigated. The determinations were made potential measurements of a porous metallic film in an atmosphere of the gas using ss as solid electrolyte and the air — silver electrode as reference electrode. The adsorpn potential of carbon monoxide on copper was found to be 300 mV more negative than all the other metals. A preliminary discussion of the results has been presented.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 1

# НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЕ У ПОРОШКОВ ВЕЩЕСТВ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПО ТИПУ СФАЛЕРИТА (АЛМАЗА)

*Ю. П. Симанов*

В работах [1, 2] сообщалось о наблюдавшихся на рентгенограмма порошков кубических кристаллов «избыточных» лишних линиях, кот рые можно было индицировать в решетке с $a=4\ a_0$, где $a_0$ — постоянная о новной решетки. Но систематического сравнения результатов для вс исследованных веществ (галоидные соли щелочных металлов и металл группы золота) и трех применявшихся анодов проведено не было.

Целью настоящей работы явилось: 1) установить с несомненносты что «избыточные» линии не являются паразитными, т. е. происходящим от загрязненности излучения трубки, и что их нельзя приписать прису ствию примесей к исследуемому элементу или химическому соединени 2) провести систематическое сопоставление результатов индицирован всех полученных снимков,— для чего и были выбраны вещества, кри таллизующиеся в одном типе (сфалерита).

## Экспериментальная часть

Веществами, подвергшимися исследованию, явились: С (алмаз), Ge, Sn (серое), GaAs, InSb; GaSb; ZnSe; ZnTe; CdTe; InAs; ZnS (приро ные клеофан и сфалерит); $In_2Te_3$. Так как не имелось вполне надежн гарантий, как в смысле спектральной чистоты рентгеновского излучен (съемки производились на электронных трубках типа БСВ с Cu, Ni, C Fe, Cr анодами) *, так и в смысле полного отсутствия примесей к исслед емым веществам, то мы произвели сопоставление всех снимков, исходя следующих элементарных соображений. Если в спектре испускания да ного анода, кроме «рабочих» линий $K_\alpha$ и $K_\beta$, присутствуют паразитные л нии **, причина которых или в недостаточной чистоте самого металла ан да, или в осаждении на последнем продуктов распыления фокусирующе колпачка, то отражениям, происходящим от наличия паразитного и лучения, можно ошибочно придать самостоятельное значение, характер зующее кристаллическую структуру исследуемого материала и иногда да приписать им запрещенные (сверхструктурные) индексы. Действител но, пусть на снимке мы визировали весьма слабую линию, для котор угол отблеска равен $\theta$. Если длина рабочей волны $\lambda_\alpha$, а длина волны п разитного излучения, которое в действительности породило эту линию, то

$$\lg a - \lg \frac{\lambda_\alpha}{2} + \lg \sin\theta = \lg \frac{a}{d_{cc}} = \lg \sqrt{h_{cc}^2 + k_{cc}^2 + l_{cc}^2} = \lg \sqrt{S_{cc}}; \qquad ($$

$$\lg a - \lg \frac{\lambda_\pi}{2} + \lg \sin\theta = \lg \frac{a}{d} = \lg \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = \lg \sqrt{S}, \qquad ($$

где $d_{cc}$ — межплоскостное расстояние, вычисленное для линии, котор мы проиндицировали с запрещенными индексами ($h_{cc}$, $k_{cc}$, $l_{cc}$), не зная

* На хромовом излучении была получена лишь незначительная часть рентге грамм, так как гетановые окошки сильно поглощают характеристические хромов лучи, вследствие чего применение трубок БСВ-Cr мало эффективно.

** Линии $L$-серии вольфрама катодной нити, иногда присутствующие в излучен даже совершенно новых трубок БСВ, исключались при первичной обработке резу татов промера снимков.

паразитной природе; соответственно $d$, $h$, $k$, $l$ — природные межплос-стные расстояния и обычные индексы, разрешенные структурным фак-ром. Вычитая (2) из (1) и переходя от логарифмов к числам, будем иметь

$$S_{cc} = S\,\frac{\lambda_\pi}{\lambda_\alpha}\,. \qquad (3)$$

ри этом число $S_{cc}$ иногда возможно представить в виде суммы трех квад-тов. Отсюда видно, что для того чтобы паразитной линии в случае раз-х анодов возможно было приписать одни и те же индексы, должно быть полнено условие:

$$\frac{\lambda_{\pi_1}}{\lambda_{1K_\alpha}} = \frac{\lambda_{\pi_2}}{\lambda_{2K_\alpha}} = \frac{\lambda_{\pi_3}}{\lambda_{3K_\alpha}} = \ldots \qquad (4)$$

роятность выполнения такого требования, естественно, быстро падает числом примененных анодов.

Однако, если мы ограничимся лишь рентгенограммами одного вещест-, хотя и с применением разных анодов, мы можем принять за «сверх-руктурные» линии присутствующих случайно примесей. Но, когда ли-я, которой мы придали индексы $(h_{cc},\ k_{cc},\ l_{cc})$, повторяется на снимках зличных веществ, то объяснить ее присутствие тривиальными загрязне-ями становится невозможным. Из результатов индицирования каждо- снимка 14 исследованных веществ на различных анодах была состав-на сводная таблица *. Эта таблица заканчивается там, где разница значениях $\lg\sqrt{S}$ для двух рядом лежащих значений $S$** падает 5 единиц четвертого десятичного знака, учитывая, что разница жду вычисленными и измеренными значениями $\lg\frac{a}{d} = \lg\sqrt{S}$ в нце таблицы в неблагоприятных случаях достигает 2—3 единиц чет-ртого знака, что делает продолжение таблицы неэффективным.

Рассматривая сводную таблицу, мы установили:

Из всех 17 значений $S = h^2 + k^2 + l^2$, начиная от 1 и кончая 26 ***, снимках разных веществ и для разных анодов отмечены (в среднем ждая линия на 25 снимках) 14 линий с такими $S$****. С уверенностью нам удалось констатировать лишь присутствие трех линий: 1) (100),— по-димому, из-за вуали, в которой тонут чрезвычайно слабые линии с ма-ыми $\theta$; 2) (300) — ввиду того, что эта линия попадает в близкое сосед-во с сильной линией (111) $\beta$; 3) (233) — из-за ее близости к линии (333) $\beta$. ля соединений, имеющих сравнительно большую постоянную $a$, и на отно-тельно жестком излучении (Cu и Ni) можно еще с уверенностью конста-ровать присутствие по крайней мере еще трех линий: (234), (125), 25), имеющих в основной решетке запрещенные индексы. Далее, на боль-ем или меньшем числе снимков (в среднем на 17) отмечены (опять-таки различных веществ и для различных анодов) 11 линий, которые можно ин-цировать в удвоенной решетке ($K=2$) с тремя целыми индексами (нечетны-и), разрешенными структурным фактором решетки сфалерита. Таким бразом, не прибегая к учетверению решетки, мы смогли проиндицпро-ать всего 28 линий (кроме «законных») в решетке типа сфалерита.

---

* В ней средние значения $\lg\frac{a}{d}$ брались только из таких отдельных значений, ко-рые отличались друг от друга не более чем на двойную ошибку отсчета на компара-ре. Принимая во внимание исключительную слабость и нерезкость «избыточных» иний, ошибка в отсчете могла достигать 0,1 *мм*, т. е. 6′ при кассете с $D = 57{,}3$ *мм*.

** $S$ подразумевается для учетверенной решетки (см. ниже).

*** Значения $S$, соответствующие «законным» линиям, в это число не входят. Одна- мы включили в нее (для элементов C, Si, Ge и соединений GaAs и InSb) триплеты 2, 222, 024, запрещенные в решетке алмаза и чрезвычайно слабые в решетке сфалерита.

**** Числа, стоящие индексами у значений $\lg\frac{a}{d}$ в I столбце, означают количество нимков, на которых замерена соответствующая линия.

**Сводная таблица значений $\lg \frac{a}{d}$**

| $\lg \frac{a}{d}$ | $hkl$ | $K$ | $\lg\sqrt{S} - \lg K$ | $\Delta \lg\sqrt{S}$ | Примечания |
|---|---|---|---|---|---|
| $0{,}0383_{14}$ | 133 | 4 | 0,0383 | 0,0111 | |
| $0{,}0890_{5}$ | 112 | 2 | 0,0881 | 0,0089 | |
| $0{,}1144_{24}$ | 333 | 4 | 0,1136 | 0,0155 | |
| $0{,}1303_{6}$ | 234 | 4 | 0,1291 | 0,0074 | |
| $0{,}1353_{6}$ | 125 | 4 | 0,1365 | 0,0140 | |
| $0{,}1405_{7}$ | | | | | 4 вещества, 3 анода + + 1 монохром. |
| $0{,}1468_{4}$ | | | | | 3 вещества, 3 анода |
| $0{,}1504_{32}$ | 110 | 1 | 0,1505 | 0,0057 | |
| $0{,}1549_{2}$ | | | | | Только на Fe-аноде |
| $0{,}1568_{2}$ | 225 | 4 | 0,1572 | 0,0064 | |
| $0{,}1634_{13}$ | 035 | 4 | 0,1637 | 0,0063 | |
| $0{,}1700_{14}$ | 135 | 4 | 0,1699 | 0,0062 | |
| $0{,}1737_{7}$ | | | | | 3 вещества, 3 анода |
| $0{,}1768_{24}$ | 300 | 2 | 0,1761 | 0,0060 | |
| $0{,}1819_{3}$ | 016 | 4 | 0,1820 | 0,0058 | |
| $0{,}1855_{2}$ | | | | | Только на Fe-аноде |
| $0{,}2046_{4}$ | 126 | 4 | 0,2042 | 0,0052 | |
| $0{,}2105_{15}$ | 145 | 4 | 0,2095 | 0,0051 | |
| $0{,}2143_{16}$ | 335 | 4 | 0,2146 | 0,0050 | |
| $0{,}2173_{4}$ | | | | | Только на Co-аноде |
| $0{,}2199_{32}$ | 113 | 2 | 0,2197 | 0,0049 | |
| $0{,}2290_{5}$ | 136 | 4 | 0,2293 | 0,0048 | |
| $0{,}2479_{3}$ | 017 | 4 | 0,2474 | 0,0044 | |
| $0{,}2512_{13}$ | 117 | 4 | 0,2517 | 0,0044 | |
| $0{,}2559_{13}$ | 023 | 2 | 0,2559 | 0,0042 | |
| $0{,}2567_{9}$ | | | | | Только для GaSb |
| $0{,}2602_{7}$ | 027 | 4 | 0,2600 | 0,0041 | |
| $0{,}2646_{7}$ | 127 | 4 | 0,2641 | 0,0040 | |
| $0{,}2674_{5}$ | | | | | 3 вещества, 2 анода + + 2 монохром. |
| $0{,}2723_{15}$ | 123 | 2 | 0,2721 | 0,0039 | |
| $0{,}2762_{6}$ | 227 | 4 | 0,2758 | 0,0038 | |
| $0{,}2780_{3}$ | | | | | 2 вещества, 3 анода |
| $0{,}2802_{2}$ | 037 | 4 | 0,2796 | 0,0037 | |
| $0{,}2835_{25}$ | 137 | 4 | 0,2833 | 0,0036 | |
| $0{,}2874_{3}$ | | | | | 2 вещества; 2 анода |
| $0{,}2889_{4}$ | | | | | только для ZnS |
| $0{,}2905_{14}$ | 056 | 4 | 0,2906 | 0,0035 | |
| $0{,}2945_{4}$ | 156 | 4 | 0,2941 | 0,0034 | |
| $0{,}3009_{22}$ | 200 | 1 | 0,3010 | 0,0083 | для C, Si, Ge, GaAS, In S |
| $0{,}3042_{3}$ | 018 | 4 | 0,3044 | 0,0033 | |
| $0{,}3078_{6}$ | 118 | 4 | 0,3077 | | |
| $0{,}3107_{23}$ | 337 | 4 | 0,3109 | | |
| $0{,}3142_{19}$ | 014 | 2 | 0,3142 | 0,0032 | |
| $0{,}3170_{3}$ | 128 | 4 | 0,3173 | | |
| $0{,}3204_{23}$ | 356 | 4 | 0,3204 | 0,0031 | |
| $0{,}3225_{3}$ | | | | | 2 вещества, 3 анода |
| $0{,}3263_{13}$ | 114 | 2 | 0,3266 | 0,0030 | |
| $0{,}3305_{4}$ | 038 | 4 | 0,3296 | | |
| $0{,}3332_{15}$ | 138 | 4 | 0,3325 | | |
| $0{,}3387_{20}$ | 133 | 2 | 0,3384 | 0,0029 | |
| $0{,}3434_{13}$ | 257 | 4 | 0,3439 | 0,0028 | |
| $0{,}3463_{5}$ | | | | | вещества, 3 анода + + 1 монохром. |
| $0{,}3496_{22}$ | 210 | 1 | 0,3495 | 0,0027 | |
| $0{,}3530_{4}$ | 900 | 4 | 0,3521 | | |
| $0{,}3553_{10}$ | 910 | 4 | 0,3548 | | |
| $0{,}3574_{14}$ | 911 | 4 | 0,3574 | | |
| $0{,}3604_{9}$ | 124 | 2 | 0,3601 | 0,0025 | |
| $0{,}3628_{8}$ | 029 | 4 | 0,3626 | | |
| $0{,}3653_{11}$ | 129 | 4 | 0,3651 | | |
| $0{,}3682_{3}$ | | | | | 2 вещества; 2 анода + + 1 монохром. |

*(продолжение)*

| $\lg \frac{a}{d}$ | $hkl$ | $K$ | $\lg\sqrt{S} - \lg K$ | $\Delta\lg\sqrt{S}$ | Примечания |
|---|---|---|---|---|---|
| $0,3703_{25}$ | 233 | 2 | 0,3702 | 0,0024 | |
| $0,3731_{2}$ | 229 | 4 | 0,3726 | 0,0024 | |
| $0,3758_{6}$ | 039 | 4 | 0,3750 | | |
| $0,3778_{14}$ | 139 | 4 | 0,3774 | | |
| $0,3818_{15}$ | 258 | 4 | 0,3821 | 0,0023 | |
| $0,3842_{7}$ | 239 | 4 | 0,3845 | | |
| $0,3868_{13}$ | | | | | 6 веществ; 4 анода + + 1 монохром. |
| $0,3892_{29}$ | 112 | 1 | 0,3891 | | |
| $0,3913_{3}$ | 049 | 4 | 0,3913 | | |
| $0,3934_{9}$ | 149 | 4 | 0,3935 | 0,0022 | |
| $0,3953_{21}$ | 339 | 4 | 0,3957 | | |
| $0,3983_{13}$ | 500 | 2 | 0,3980 | | |
| $0,4006_{20}$ | 0.1.10 | 4 | 0,4001 | | |
| $0,4027_{3}$ | 1.1.10 | 4 | 0,4022 | 0,0021 | |
| $0,4066_{3}$ | 510 | 2 | 0,4065 | | |
| $0,4124_{3}$ | 159 | 4 | 0,4126 | | |
| $0,4144_{17}$ | 511 | 2 | 0,4147 | 0,0020 | |
| $0,4167_{13}$ | 0.3.10 | 4 | 0,4186 | | |
| $0,4190_{20}$ | 1.3.10 | 4 | 0,4166 | | |
| $0,4248_{3}$ | 2.3.10 | 4 | 0,4244 | 0,0019 | |
| $0,4263_{14}$ | 1.7.8 | 4 | 0,4264 | | |
| $0,4283_{15}$ | 359 | 4 | 0,4282 | | |
| $0,4305_{15}$ | 234 | 2 | 0,4302 | | |
| $0,4320_{4}$ | 1.4.10 | 4 | 0,4320 | | |
| $0,4337_{2}$ | 3.3.10 | 4 | 0,4338 | 0,0018 | |
| $0,4347_{8}$ | | | | | 4 вещества; 4 анода + + 1 монохром. |
| $0,4358_{4}$ | | | | | только для InSb |
| $0,4376_{17}$ | 125 | 2 | 0,4376 | | |
| $0,4390_{23}$ | 11.0.0 | 4 | 0,4393 | | |
| $0,4408_{7}$ | 11.1.0 | 4 | 0,4411 | | |
| $0,4429_{22}$ | 11.1.1 | 4 | 0,4429 | | |
| $0,4569_{5}$ | 11.3.1 | 4 | 0,4565 | 0,0016 | |
| $0,4586_{1}$ | 522 | 2 | 0,4583 | | |
| $0,4601_{2}$ | 469 | 4 | 0,4598 | 0,0016 | |
| $0,4632_{11}$ | | | | | 5 веществ, 4 анода |
| $0,4648_{24}$ | 530 | 2 | 0,4647 | | |
| $0,4665_{7}$ | 11.4.0 | 4 | 0,4663 | | |
| $0,4672_{3}$ | 11.4.1 | 4 | 0,4678 | | |
| $0,4686_{16}$ | 11.3.3 | 4 | 0,4694 | | |
| $0,4709_{24}$ | 531 | 2 | 0,4710 | | |
| $0,4728_{4}$ | 11.4.2 | 4 | 0,4725 | | |
| $0,4739_{8}$ | 569 | 4 | 0,4740 | | |
| $0,4803_{3}$ | 12.1.1 | 4 | 0,4801 | | |
| $0,4817_{5}$ | 11.5.1 | 4 | 0,4816 | | |
| $0,4834_{21}$ | 6.1.0 | 2 | 0,4831 | | |
| $0,4848_{5}$ | 12.2.1 | 4 | 0,4845 | | |
| $0,4862_{30}$ | 11.5.2 | 4 | 0,4860 | 0,0014 | |
| $0,4889_{18}$ | 611 | 2 | 0,4889 | | |
| $0,4903_{2}$ | 12.3.0 | 4 | 0,4902 | | |
| $0,4915_{15}$ | 12.3.1 | 4 | 0,4917 | | |
| $0,4933_{14}$ | 11.5.3 | 4 | 0,4931 | | |
| $0,4958_{24}$ | 12.3.2 | 4 | 0,4959 | | |
| $0,4971_{2}$ | 11.6.1 | 4 | 0,4972 | 0,0013 | |
| $0,4998_{28}$ | 3.1.0 | 1 | 0,5000 | | |
| $0,5015_{8}$ | 12.4.1 | 4 | 0,5013 | | |
| $0,5029_{6}$ | 12.3.3 | 4 | 0,5027 | | |
| $0,5036_{9}$ | 991 | 4 | 0,5040 | | |
| $0,5055_{9}$ | 621 | 2 | 0,5054 | | |
| $0,5066_{13}$ | 10.8.1 | 4 | 0,5066 | | |
| $0,5076_{7}$ | 11.6.3 | 4 | 0,5080 | | |
| $0,5105_{31}$ | 541 | 2 | 0,5106 | | |
| $0,5121_{11}$ | 13.0.0 | 4 | 0,5119 | | |
| $0,5133_{5}$ | 13.1.0 | 4 | 0,5131 | 0,0012 | |
| $0,5142_{14}$ | 13.1.1 | 4 | 0,5144 | | |

*(продолжение*

| $\lg \frac{a}{d}$ | *hkl* | *K* | $\lg\sqrt{S} - \lg K$ | $\Delta \lg\sqrt{S}$ | Примечания |
|---|---|---|---|---|---|
| $0{,}5155_{5}$ | 533 | 2 | 0,5157 | | |
| $0{,}5166_{1}$ | 13.2.0 | 4 | 0,5169 | 0,0012 | |
| $0{,}5180_{2}$ | 13.2.1 | 4 | 0,5182 | | |
| $0{,}5245_{3}$ | 13.3.1 | 4 | 0,5243 | | |
| $0{,}5258_{1}$ | 630 | 2 | 0,5256 | | |
| $0{,}5265_{12}$ | 12.6.1 | 4 | 0,5269 | | |
| $0{,}5283_{2}$ | 13.3.2 | 4 | 0,5280 | | |
| $0{,}5305_{32}$ | 631 | 2 | 0,5304 | | |
| $0{,}5314_{3}$ | 13.4.0 | 4 | 0,5315 | | |
| $0{,}5326_{1}$ | 13.4.1 | 4 | 0,5327 | | |
| $0{,}5337_{18}$ | 13.3.3 | 4 | 0,5338 | | |
| $0{,}5359_{7}$ | 13.4.2 | 4 | 0,5361 | | |
| $0{,}5373_{6}$ | 10.9.3 | 4 | 0,5373 | | |
| $0{,}5395_{18}$ | 222 | 1 | 0,5396 | | Для C, Si, Ge, GaAS, 1 |
| $0{,}5405_{9}$ | 12.7.0 | 4 | 0,5407 | | |
| $0{,}5419_{2}$ | 13.5.0 | 4 | 0,5418 | | |
| $0{,}5428_{14}$ | 13.5.1 | 4 | 0,5429 | | |
| $0{,}5443_{12}$ | 7.0.0 | 2 | 0,5441 | | |
| $0{,}5450_{8}$ | 14.1.0 | 4 | 0,5451 | | |
| $0{,}5465_{10}$ | 14.1.1 | 4 | 0,5462 | | |
| $0{,}5487_{33}$ | 7.1.0 | 2 | 0,5485 | 0,0011 | |
| $0{,}5509_{19}$ | 12.7.3 | 4 | 0,5506 | | |
| $0{,}5517_{21}$ | 13.5.3 | 4 | 0,5517 | | |
| $0{,}5529_{1}$ | 711 | 2 | 0,5528 | | |
| $0{,}5545_{13}$ | 14.3.1 | 4 | 0,5549 | | |
| $0{,}5568_{13}$ | 320 | 1 | 0,5570 | | |
| $0{,}5599_{1}$ | 11.9.1 | 4 | 0,5600 | | |
| $0{,}5611_{8}$ | 720 | 2 | 0,5611 | | |
| $0{,}5629_{12}$ | 14.3.3 | 4 | 0,5681 | | |
| $0{,}5652_{28}$ | 721 | 2 | 0,5652 | | |
| $0{,}5666_{9}$ | 13.7.0 | 4 | 0,5671 | | |
| $0{,}5683_{19}$ | 13.7.1 | 4 | 0,5681 | | |
| $0{,}5710_{9}$ | 14.5.1 | 4 | 0,5711 | 0,0010 | |
| $0{,}5731_{33}$ | 321 | 1 | 0,5731 | | |
| $0{,}5758_{12}$ | 15.1.1 | 4 | 0,5759 | 0,0010 | |
| $0{,}5767_{19}$ | 722 | 2 | 0,5769 | | |
| $0{,}5777_{4}$ | 15.2.0 | 4 | 0,5778 | | |
| $0{,}5785_{4}$ | 15.2.1 | 4 | 0,5788 | | |
| $0{,}5808_{34}$ | 7.3.0 | 2 | 0,5807 | | |
| $0{,}5824_{5}$ | 15.3.0 | 4 | 0,5825 | | |
| $0{,}5834_{19}$ | 15.3.1 | 4 | 0,5834 | | |
| $0{,}5844_{13}$ | 731 | 2 | 0,5844 | | |
| $0{,}5862_{18}$ | 15.3.2 | 4 | 0,5862 | | |
| $0{,}5870_{8}$ | | | | | 4 вещества; 3 анода |
| $0{,}5885_{19}$ | 14.6.3 | 4 | 0,5889 | 0,0069 | |
| $0{,}5905_{19}$ | 15.3.3 | 4 | 0,5907 | | |
| $0{,}5920_{15}$ | 650 | 2 | 0,5917 | | |
| $0{,}5933_{7}$ | 14.7.1 | 4 | 0,5934 | | |
| $0{,}5951_{6}$ | 732 | 2 | 0,5952 | | |
| $0{,}5976_{1}$ | 15.5.1 | 4 | 0,5977 | | |
| $0{,}6047_{1}$ | 13.9.1 | 4 | 0,6046 | | |
| $0{,}6058_{5}$ | 810 | 2 | 0,6055 | 0,0008 | |
| $0{,}6068_{12}$ | 15.6.1 | 4 | 0,6070 | | |
| $0{,}6088_{25}$ | 811 | 2 | 0,6088 | | |
| $0{,}6110_{6}$ | 13.7.7 | 4 | 0,6112 | | |
| $0{,}6121_{21}$ | 7.3.3 | 2 | 0,6120 | | |
| $0{,}6133_{8}$ | | | | | 3 вещества; 4 анода + + 1 монохром. |
| $0{,}6153_{34}$ | 410 | 1 | 0,6152 | | |
| $0{,}6166_{9}$ | 16.3.3 | 4 | 0,6168 | | |
| $0{,}6176_{5}$ | 15.5.5 | 4 | 0,6176 | | |
| $0{,}6184_{13}$ | 821 | 2 | 0,6184 | | |
| $0{,}6199_{19}$ | 15.7.2 | 4 | 0,6199 | | |
| $0{,}6215_{18}$ | 653 | 2 | 0,6215 | | |
| $0{,}6239_{20}$ | 15.7.3 | 4 | 0,6238 | | |
| $0{,}6260_{17}$ | 15.6.5 | 4 | 0,6261 | | |

*(продолжение)*

| $\lg \frac{a}{d}$ | $hkl$ | $K$ | $\lg\sqrt{S} - \lg K$ | $\Delta \lg \sqrt{S}$ | Примечания |
|---|---|---|---|---|---|
| $0,6276_{18}$ | 411 | 1 | 0,6276 | | |
| $0,6418_{1}$ | 17.3.3 | 4 | 0,6415 | | |
| $0,6423_{4}$ | 832 | 2 | 0,6422 | | |
| $0,6435_{23}$ | 15.9.2 | 4 | 0,6436 | 0,0007 | |
| $0,6449_{10}$ | 752 | 2 | 0,6450 | | |
| $0,6507_{14}$ | 420 | 1 | 0,6505 | | Для C, Si, Ge, GaAs |
| $0,6523_{4}$ | 17.5.3 | 4 | 0,6525 | | |
| $0,6534_{17}$ | 900 | 2 | 0,6532 | | |
| $0,6543_{6}$ | 18.1.1 | 4 | 0,6544 | | |
| $0,6559_{16}$ | 9.1.0 | 2 | 0,6559 | | |
| $0,6571_{21}$ | 17.5.4 | 4 | 0,6572 | | |
| $0,6577_{7}$ | 15.9.5 | 4 | 0,6578 | | |
| $0,6585_{10}$ | 9.1.1 | 2 | 0,6585 | | |
| $0,6595_{10}$ | 18.3.1 | 4 | 0,6598 | | |
| $0,6611_{35}$ | 421 | 1 | 0,6611 | | |
| $0,6629_{11}$ | 17.7.1 | 4 | 0,6630 | | |
| $0,6638_{19}$ | 920 | 2 | 0,6637 | | |
| $0,6660_{31}$ | 921 | 2 | 0,6662 | | |
| $0,6681_{29}$ | 17.7.3 | 4 | 0,6681 | | |
| $0,6699_{10}$ | 18.5.1 | 4 | 0,6699 | | |
| $0,6711_{11}$ | 332 | 1 | 0,6712 | | |
| $0,6761_{28}$ | 9.3.0 | 2 | 0,6761 | 0,0006 | |
| $0,6775_{18}$ | 19.1.1 | 4 | 0,6779 | | |
| $0,6785_{18}$ | 931 | 2 | 0,6785 | | |
| $0,6796_{5}$ | 19.2.1 | 4 | 0,6796 | | |
| $0,6811_{20}$ | | | | | 7 веществ; 4 анода + 1 монохром. |
| $0,6824_{17}$ | 19.3.1 | 4 | 0,6827 | | |
| $0,6831_{6}$ | 18.5.2 | 4 | 0,6832 | | |
| $0,6840_{7}$ | | | | | 3 вещества, 3 анода |
| $0,6851_{23}$ | 932 | 2 | 0,6856 | | |
| $0,6872_{8}$ | 19.3.3 | 4 | 0,6873 | | |
| $0,6918_{3}$ | 19.5.1 | 4 | 0,6918 | | |
| $0,6925_{3}$ | 940 | 2 | 0,6924 | | |
| $0,6935_{13}$ | 19.5.2 | 4 | 0,6935 | | |
| $0,6946_{27}$ | 941 | 2 | 0,6946 | | |
| $0,6963_{18}$ | 19.5.3 | 4 | 0,6963 | | |
| $0,6972_{16}$ | 9.3.3 | 2 | 0,6968 | | |
| $0,6991_{34}$ | 500 | 1 | 0,6990 | | |
| $0,7006_{8}$ | 15.13.3 | 4 | 0,7006 | | |
| $0,7014_{12}$ | 10.1.0 | 2 | 0,7012 | | |
| $0,7023_{8}$ | | | | | 2 вещества, 4 анода |
| $0,7032_{25}$ | 10.1.1 | 2 | 0,7033 | | |
| $0,7047_{22}$ | 19.7.1 | 4 | 0,7048 | | |
| $0,7063_{25}$ | 19.7.2 | 4 | 0,7064 | | |
| $0,7074_{5}$ | 5.1.0 | 1 | 0,7075 | | |

В учетверенной решетке этого типа ($K=4$) можно проиндицировать еще 9 линий, помимо уже упомянутых 28, а всего 117 линий, что составляет очти точно половину всех наблюденных нами избыточных линий. Что асается до остальных 119 линий, то их можно разбить на такие группы:

1) 96 линий можно индицировать в учетверенной решетке со смешанныи индексами $hkl$. Здесь уместно еще раз сказать, что мы оборвали таблиу там, где слишком малая разница между соседними значениями $\lg\sqrt{S}$ елает индицирование в учетверенной решетке ненадежным.

2) Для 23 линий (для них заполнен только первый столбец) соответстующие им значения $S$ нельзя представить в виде суммы трех квадратов, аже если исходить из восьмерной решетки. Следует отметить, что для 12 з них* мы имеем достаточное разнообразие анодов и веществ, на сним-

* Соответствующих значениям $\lg \frac{a}{d}$: 0,1405; 0,1468; 0,1768; 0,2674; 0,3463; ,3868; 0,4347; 0,4632; 0,5870; 0,6133; 0,6811; 0,6840.

ках которых они наблюдались (не менее, чем на трех анодах и для 3—( веществ). Это разнообразие позволяет признать, что и здесь перед нами н паразитные линии и не линии случайных примесей или загрязнений. Дл пяти строк * эта уверенность значительно меньше. Наконец, шесть осталь ных строк явно соответствуют или примесям, или паразитным излуче ниям **.

Представляло интерес убедиться в наличии тех же избыточных лини на снимках, полученных на излучении, монохроматизированном отраже нием от изогнутого кристалла кварца (отражающая плоскость $(10\bar{1}1)$ Несколько таких снимков C, Si, Ge, ZnSe (естественно, отличающихся о обычных значительно ослабленным фоном от сплошного излучения) бы ло сделано у трубки с медным анодом ***. Если бы за появление «избыточ ных» линий в какой-то степени были ответственны высшие гармоники ха рактеристических линий, присутствующие в сплошном спектре, то на мо нохроматизированных снимках благодаря тому, что кварц отражает $\lambda/2$ под тем же углом, что и $\lambda$, линии, индицируемые с законными индек сами в удвоенной решетке (или с запрещенными — в основной) оказалис бы сильнее, чем на немонохроматизированных снимках. Однако на опыт этого не наблюдалось.

Отмеченные нами «избыточные» линии нельзя объяснить эффектом «окольного возбуждения» Реннингера [3], так как в случае гранецентри рованных решеток эффект этот не может вызвать появления ни одной за рещенной линии ****.

Природа этих линий, слишком слабых для их фотометрирования и даж для воспроизведения на позитивах, остается пока невыясненной. Фор мально можно принять их за следствие упорядоченного распределени дефектов того или иного рода, незначительно изменяющих отражательну способность плоских сеток, на которых они размещены. Если бы удалос найти и установить внешние факторы, управляющие числом «избыточных линий, а может быть, и появлением или исчезновением групп с определен ными индексами на снимках одного и того же вещества, произведенны в строго одинаковых условиях, то это было бы первым шагом к объясне нию описанного явления.

Большая часть промеров снимков выполнена О. Н. Симановой, ко торой мы выражаем искреннюю признательность.

## Выводы

1. Произведено сопоставление результатов промеров рентгенограм порошков: C (алмаз), Ge, Si, Sn (серое), GaAs, GaSb, InAs, JnSb, ZnS (природ ные сфалерит и клеофан), ZnSe, ZnTe, CdTe, $In_2Te_3$. Применялись анод Cu, Ni, Co, Fe, Cr. На всех снимках отмечены весьма слабые линии, за прещенные соответствующим структурным фактором.

2. Большинству этих линий (210 из общего числа 223) можно припи сать целочисленные индексы $(hkl)$ в 4-кратной решетке. При этом о д и

* Соответствующих значениям $\lg \frac{a}{d}$: 0,2780; 0,2874; 0,3225; 0,3682; 0,7023.

** Они замечены либо для одного только вещества, либо для излучения одног только анода.

*** Поскольку в наших условиях экспозиция для таких снимков значительн превышала 100 час., то большого числа их нельзя было выполнить.

**** Эффект «окольного возбуждения» состоит в появлении запрещенной структурн фактором линии в результате двух последовательных отражений от плоскостей с н запрещенными индексами $h_1k_1l_1$ и $h_2k_2l_2$. Индексы окольно возбужденной линии пр этом будут: $(h_1 - h_2,\ k_1 - k_2,\ l_1 - l_2)$. Но для гранецентрированных решеток все тр разности будут всегда одновременно четными или нечетными. Однако этим эффе том можно объяснить появление запрещенной линии (222) для алмаза (кремни и германия).

таковые триплеты ($hkl$) встречаются на большом количестве снимков (от 5 до 30) разных веществ, полученных на разных анодах.

3. Ответственными за появление «избыточных» линий, индицируемых в «кратной» решетке, можно формально считать упорядоченно (периодически) распределенные дефекты того или иного рода, незначительно влияющие на отражательную способность соответствующих плоских сеток.

За предоставление образцов для исследования приносим благодарность проф. Н. А. Горюновой и проф. С. Д. Четверикову, а также аспиранту Л. Корнеевой и доц. Н. Л. Покровскому.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
26.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов, Ю. П. Симанов, С. М. Скуратов, М. Н. Суздальцева, Ж. общ. химии, 10, 2028, 1940.
2. М. М. Попов, Ю. П. Симанов, С. М. Скуратов, М. Н. Суздальцева, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 16, вып. 1, 1943.
3. M. Renninger, Z. Phys., 106, 141, 1937.

---

## NEW DATA ON THE SECONDARY STRUCTURE OF POWDERS CRYSTALLIZING ACCORDING TO THE SPHALERITE TYPE

***Yu. P. Simanov*** *(Moscow)*

Summary

On X-ray powder diagrams of substances crystallizing according to the sphalerite type obtained with tubes containing different anodes (Fe, Co, Ni, Cu) in addition to the lines referring to the corresponding structural factors very faint lines have been discerned to which may be ascribed whole number indices ($hkl$) provided the edges of the unit (cubic) cell be multiplied by a factor of 4.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 12

# КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРИМЕНЕНИЯ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

## X. ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСХОДОВАНИЯ ЭТИЛЕНА ПРИ КРЕКИНГЕ ПРОПАНА

*Н. И. Медведева, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева и И. П. Кравчук*

В 1931 г. Райс [1] показал, что термический распад углеводородов и других органических соединений можно объяснить с точки зрения цепной теории. Теория Райса подвергалась многократной проверке и была экспериментально обоснована. Цепные схемы распада позволяют количественно предсказать химический состав продуктов крекинга при различных температурах.

Ряд опубликованных работ показывает хорошее согласие состава получающихся при крекинге продуктов с рассчитанным по теории Райса, по крайней мере, для небольшой глубины превращения. Недавно цепная теория была распространена также на случай крекинга олефинов [2].

В большинстве работ по крекингу углеводородов рассматриваются лишь процессы, происходящие на первых стадиях крекинга, и обычно не учитываются вторичные процессы. Так, согласно Райсу, при крекинге пропана основными продуктами являются водород и пропилен, с одной стороны, и метан и этилен — с другой. Предполагалось, что найденный в продуктах реакции этан образуется в результате рекомбинации метильных радикалов.

Между тем не исключена возможность образования этана в результате вторичной реакции гидрирования этилена. На необходимость учета вторичных реакций уже давно обратил внимание А. В. Фрост [3], который показал, что образующийся при крекинге пропилен тормозит реакцию. Поэтому реакция на всем протяжении должна быть описана уравнением, учитывающим торможение продуктами, которое лишь на небольшой глубине превращения переходит в уравнение первого порядка.

В дальнейшем в работах А. Д. Степуховича [4, 5] было показано, что, кроме пропилена, и другие непредельные продукты крекинга, например изобутилен, аллен, также тормозят реакцию.

Задача изучения вторичных реакций при крекинге углеводородов может быть значительно облегчена путем применения метода меченых атомов. Этот метод был применен С. З. Рогинским с сотрудниками [6, 7] для качественного изучения вторичных реакций каталитического крекинга углеводородов.

В настоящей работе мы использовали количественный кинетический метод применения меченых атомов [8, 9] для исследования поведения этилена при крекинге пропана.

### Экспериментальная часть

Методика. На рис. 1 представлена схема вакуумной установки для крекинга пропана. Крекинг проводился в статических условиях в кварцевом реакционном сосуде *15* объемом 725 *мл*, помещенном в горизонтальной трубчатой печи *23*. Температура печи контролировалась при помощи градуированной термопары хромель-алюмель

Для решения поставленной задачи — изучить поведение этилена, образующего-
я при крекинге пропана, и определить скорости образования и расходования этиле-
а — мы подвергали крекингу пропан, к которому заранее был добавлен меченый
тилен $C_2^{14}H_4$ в количестве 1% по давлению. Пропан, синтезированный нами из бромис-
ого пропила через магнийорганическое соединение, содержал 0,5% этана и 1% про-
илена. Этилен, меченный радиоактивным углеродом $C^{14}$, синтезировался из $BaC^{14}O_3$
о следующей схеме [10]:

$$BaC^{14}O_3 \rightarrow BaC_2^{14} \rightarrow C_2^{14}H_2 \rightarrow C_2^{14}H_4.$$

дельная активность введенного в пропан этилена составляла 38,8 *μкюри/ммоль*.
ачальное давление смеси в реакционном сосуде во всех опытах было одно и то же:
54 *мм* рт. ст. Изменение давления во время реакции отмечалось по U-образному ртут-
ому манометру. Продукты крекинга вымораживались в стеклянных ловушках *10*,

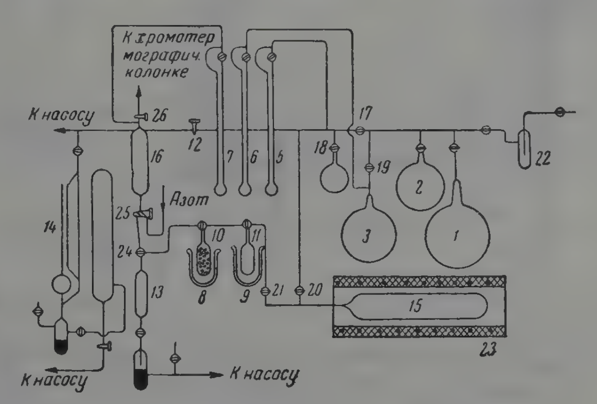



Рис. 1. Схема ваккумной установки для крекинга пропана с добавкой меченого этилена: *1*, ,*2*, *3*, *4* — колбы для хранения газов; *5*, *6*, *7* — ртутные U-образные манометры; *8*, *9* — сосуды Дьюара с жидким азотом; *10* — ловушка с силикагелем; *11—22* — ловушки; *12*, *17—21*, *24—26* — краны; *13* — устройство для перевода продуктов реакции из ловушек *10*, *11* в сосуд *16*; *14* — манометр Мак-Леода; *15* — реакционный сосуд; *16* — сосуд для хранения продуктов реакции; *23* — печь

*11*, содержащих силикагель и охлаждаемых жидким азотом. После вымораживания
продукты реакции поджимались ртутью из ловушек в сосуд *16*, из которого они посту-
али на хроматографическую колонку (рис. 2), наполненную силикагелем МСМ-1.

Для разделения продуктов реакции был применен метод хроматермографии [11,
12]. Из колонки газы поступали в интерферометр, регистрировавший выход каждого
компонента смеси.

На рис. 3 дана характерная кривая разделения продуктов крекинга пропана:
по оси абсцисс отложено время или пропорциональное ему количество прошедшего
через колонку азота, по оси ординат — отсчет по интерферометру.

Количество каждого компонента смеси после разделения определялось по высоте
пика данного компонента на кривой, для чего предварительно были сняты градуиро-
вочные кривые для отдельных продуктов реакции. Точность измерения составляла
10—15%. Продукты крекинга пропана — метан, этан, этилен, пропилен и непрореа-
гировавший пропан — после разделения на колонке сжигались поочередно в кварцевой
трубке над окисью меди, нагретой до ярко-красного каления. Получающаяся при сжи-
гании углекислота улавливалась баритовой водой. Из карбоната бария приготовлялись
образцы для измерения активности на торцовом счетчике. Коэффициент счетности был
принят равным 0,1.

Результаты измерений. Пользуясь описанной выше методикой, мы изучали крекинг пропана с добавкой меченого этилена до 20—25% превращения при температурах 580, 554, 532 и 510°.

На рис. 4 представлены кинетические кривые распада пропана, содержащего 0,5% этана и 1% меченого этилена при четырех температурах. Результаты опытов по определению зависимости времени превращения от

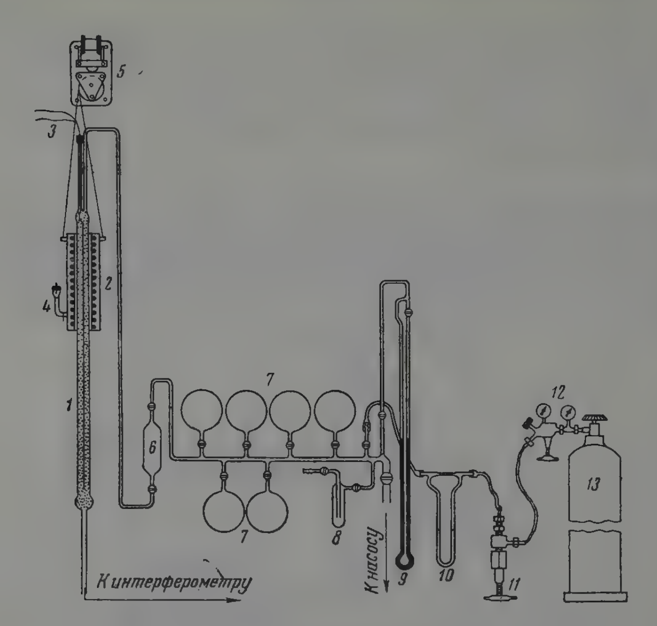



Рис. 2. Хроматографическая колонка для разделения продуктов крекинга: *1* — колонка с силикагелем; *2* — печь; *3* — термопара, *4* — терморегулятор; *5* — мотор Уоррена; *6* — сосуд для смеси газов; *7* — колбы для хранения газов; *8* — ловушка; *9* — ртутный U-образный манометр; *10* — реометр; *11* — ентиль; *12* — редуктор; *13* — баллон с азотом

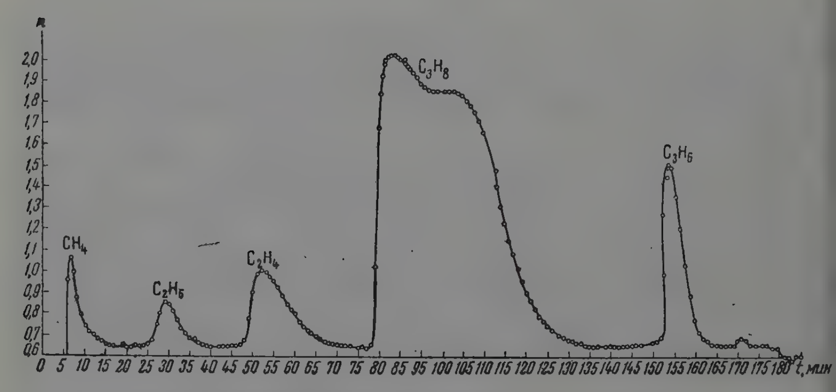



Рис. 3. Кривая хроматермографического разделения продуктов крекинга пропана (опыт № 27)

эмпературы в координатах $\lg t$ и $1/T$ приведены на рис. 5. Каждая пря-
ая на рисунке отвечает определенной глубине превращения пропана.
нергия активации суммарного процесса крекинга пропана изменяется
т 65500 *кал/моль* для 3% превращения пропана до 72500 *кал/моль* для
7% превращения.

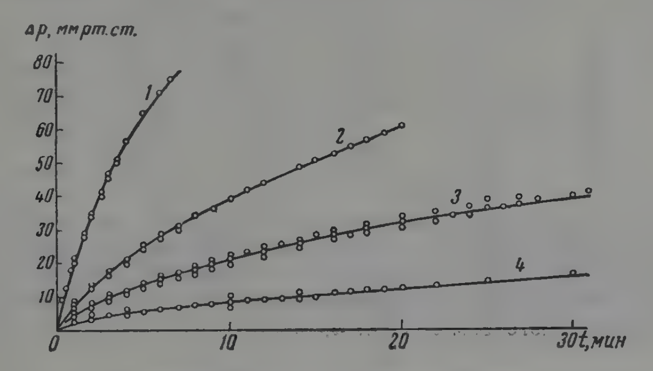



Рис. 4. Кинетические кривые реакции термического разложения пропана: *1* — 580°; *2*—554°; *3*—532°; *4*—510°

Радиометрический анализ продуктов показал, что, кроме этилена, боль-
пой удельной активностью обладает этан. Активность других продуктов,
одвергавшихся анализу,— метана, пропилена и пропана — оказалась
астолько малой, что ее не приходится при-
имать в расчет.

На рис. 6 дано изменение удельной ак-
ивности этилена (кривая *1*) и этана (кри-
ая *2*) с глубиной крекинга для четырех се-
ий опытов при разных температурах *.
дельная активность этилена α падает вслед-
твие разбавления меченого этилена обра-
ующимся при крекинге неактивным этиле-
ом. Удельная активность этана β в началь-
ый момент времени равна нулю, так как в
сходной смеси содержится немеченый этан;
атем β растет, проходя через максимум.
Максимум удельной активности этана лежит
а кривой изменения удельной активности
тилена; в соответствии с общей теорией ки-
етического метода из этого следует, что
тан образуется непосредственно из этилена.
аланс активности, введенной в исходную
месь с этиленом, и измеренной в продуктах
еакции, хорошо сходится на первых ста-
иях превращения пропана; начиная примерно с 10—12% превра-
ения, во всех четырех сериях опытов при различных температурах
аметна некоторая потеря активности: можно думать, что часть ак-
ивности в этих опытах принадлежит продуктам, которые не ана-
изировались нами **. В табл. 1 приведены данные по балансу активно-

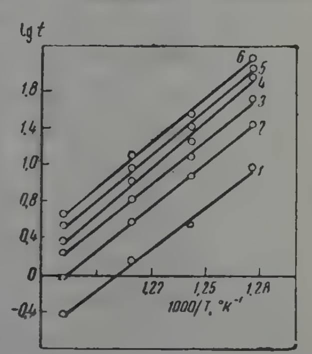



Рис. 5. Влияние температуры на скорость термического разложения пропана: *1* — $\Delta p = 10$; *2* — $\Delta p = 20$; *3* — $\Delta p = 30$; *4* — $\Delta p = 40$; *5* — $\Delta p = 50$; *6* — $\Delta p = 60$ *мм* рт. ст.

* В последней серии опытов при 510° удельная активность введенного этилена
есколько меньше, чем в остальных опытах.

** Радиометрический анализ газов, собранных из хроматографической колонки
осле пропилена («хвост»), свидетельствует о наличии активности этих продуктов при
)—25% превращения пропана.

Таблица 1

**Баланс активности продуктов крекинга пропана**

| 580° | | 554° | | 532° | | 510° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %, превр. | Σ I, мкю | % превр. | Σ I, мкю | % превр. | Σ I, мкю | % превр. | Σ I, мкю |
| 0 | 1,90 | 0 | 1,90 | 0 | 1,90 | 0 | 1,65 |
| 2,7 | 2,15 | 3,7 | 2,10 | 2,7 | 1,98 | 4,2 | 1,54 |
| 5,1 | 1,83 | 5,8 | 1,86 | 7,4 | 1,65 | 6,2 | 1,60 |
| 8,0 | 1,85 | 7,8 | 1,88 | 8,9 | 2,04 | 6,9 | 1,55 |
| 11,7 | 1,77 | 9,6 | 1,69 | 10,2 | 1,67 | 9,6 | 1,60 |
| 14,2 | 1,87 | 12,4 | 1,68 | 14,4 | 1,52 | 10,7 | 1,30 |
| 21,8 | 1,61 | 17,0 | 1,43 | 19,8 | 1,47 | 14,0 | 1,26 |

сти при температурах 580, 554, 532 и 510°. В первом столбце указан процент превращения пропана, во втором столбце — общая активность Σ I у всех продуктов крекинга, выраженная в микрокюри. На рис. 7 представлены экспериментальные кривые накопления этилена (*1*) и этана (*2*) в ходе реакции термического разложения пропана.

## Обсуждение результатов

Описанные выше опыты позволяют решить вопрос о происхождении этана при крекинге пропана. Такая зависимость удельной активности этана и этилена, как изображено на рис. 6, должна иметь место, если един-

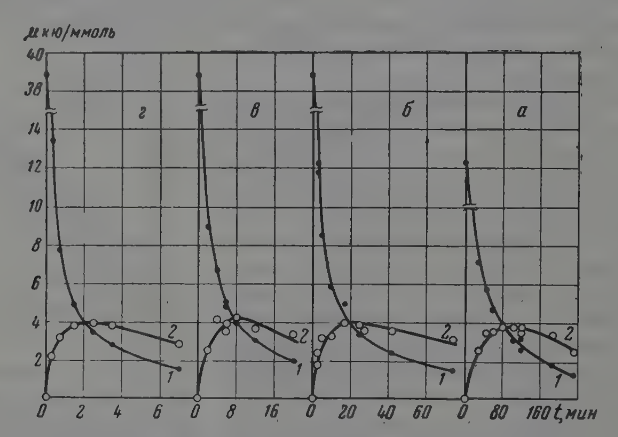



Рис. 6. Изменение удельной активости: *1* — этилена, *2* — этана в ходе реакции для четырех серий опытов при разных температурах: *а* — 510°; *б* — 532°; *в* — 564°; *г* — 580°

ственным предшественником этана является этилен. Как следует из кинетического метода, в этом случае применима формула:

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{w(\alpha - \beta)}{[C_2H_6]}, \quad (1$$

где $w$ — скорость образования этана из этилена.

В начальный момент времени $\beta = 0$, $\alpha > \beta$ и $d\beta/dt > 0$. При максимальном значении $\beta$ должно соблюдаться условие $\alpha = \beta$, что мы и наблюдали.

Учитывая, что скорость расходования этана в условиях наших опытов мала, мы можем при помощи кинетического метода рассчитать скорост

разования этана из этилена [13]:

$$w = \frac{1}{a} \frac{dI_{C_2H_6}}{dt}, \tag{2}$$

е $I_{C_2H_6} = \beta[C_2H_6]$ есть общая активность этана.

Таблица 2

**Скорость образования этана из этилена**

| 580° | | 554° | | 532° | | 510° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| , мин. | $w \cdot 10^4$, ммоль/сек | $t$, мин. | $w \cdot 10^5$, ммоль/сек. | $t$, мин. | $w \cdot 10^5$, ммоль/сек | $t$, мин. | $w \cdot 10^6$, ммоль/сек |
| 1 | 3,3 | 2 | 7,2 | 5 | 3,3 | 30 | 7,1 |
| 1,5 | 3,7 | 4 | 7,7 | 10 | 2,5 | 46 | 8,3 |
| 2 | 3,9 | 6 | 8,7 | 15 | 2,9 | 60 | 9,0 |
| 2,5 | 4,0 | 8 | 8,4 | 20 | 3,4 | 80 | 8,1 |
| 3,5 | 3,6 | | | 25 | 3,1 | 105 | 6,4 |
| 4,5 | 2,9 | | | 30 | 2,7 | 120 | 8,1 |
| | | | | 35 | 2,8 | 183 | 6,8 |
| | | | | 40 | 2,9 | | |
| | | | | 50 | 3,1 | | |
| | | | | 60 | 3,1 | | |

В табл. 2 приведены рассчитанные по формуле (2) скорости образования этана из этилена, выражённые в миллимолях в секунду. Табл. 2 показывает, что для каждой серии пытов при данной температуре корость образования этана из тилена остается постоянной в оде реакции (до 15—20% превращения пропана). Разброс значений $w$ не превышает погрешности измерений. Сравнение средних начений скорости образования тана из этилена $w$ со скоростью акопления этана $d[C_2H_6]/dt$, полученной из экспериментальной ривой $[C_2H_6] = f(t)$, убеждает ас в том, что этан практически есь образуется из этилена. Скорость накопления этана в ходе еакции, измеренная экспериментально, совпадает со скоростью бразования этана из этилена, ассчитанной при помощи кинетического метода (табл. 3).

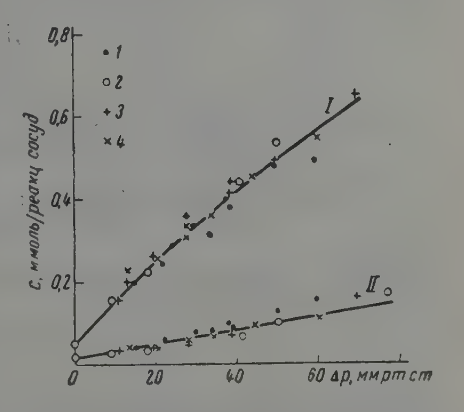



Рис. 7. Накопление: *I* — этилена и *II* — этана в опытах по крекингу пропана при разных температурах: *1* — 580°; *2* — 554°; *3* — 532°; *4* — 510°

Это подтверждает сделанный нами вывод о том, что при крекинге пропана на малых глубинах превращения (до 20%) этан образуется главным образом в результате вторичной реакции из этилена. Следует заметить, что увеличением глубины реакции расхождение между количеством превращенного этилена и образовавшегося этана начинает превышать ошибки змерений. Это указывает на возможность образования других продуктов з этилена на более глубоких стадиях крекинга.

На основании радикально-цепной схемы крекинга углеводородов можно представить следующий путь образования этана из этилена:

$$C_2^{14}H_4 + \dot{H} \rightarrow \dot{C}_2^{14}H_5; \tag{3}$$

$$\dot{C}_2^{14}H_5 + C_3H_8 \rightarrow C_2^{14}H_6 + \dot{C}_3H_7; \tag{4}$$

$$\dot{C}_2^{14}H_5 + H_2 \rightarrow C_2^{14}H_6 + \dot{H}. \tag{5}$$

Таблица 3

**Сравнение скоростей образования этана из этилена $w_{ср} = \frac{1}{\alpha} \frac{dI_{C_2H_6}}{dt}$ и скоростей накопления этана в ходе реакции $d[C_2H_6]/dt$**

| | 580° | 554° | 532° | 510° |
|---|---|---|---|---|
| $w_{ср} = \frac{1}{\alpha} \frac{dI_{C_2H_6}}{dt}$; *ммоль/сек* | $3,6 \cdot 10^{-4}$ | $8,0 \cdot 10^{-5}$ | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | $7,7 \cdot 10^{-6}$ |
| $\frac{d[C_2H_6]}{dt}$, *ммоль/сек* | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | $8,7 \cdot 10^{-5}$ | $3,2 \cdot 16^{-5}$ | $9,0 \cdot 10^{-6}$ |

Реакция (3) протекает легко, с энергией активации $E \leqslant 5000$ *кал/мол* [14]. Далее этильные радикалы $\dot{C}_2^{14}H_5$ отрывают атомы $\dot{H}$ от насыщенны молекул $C_3H_8$ или $H_2$.

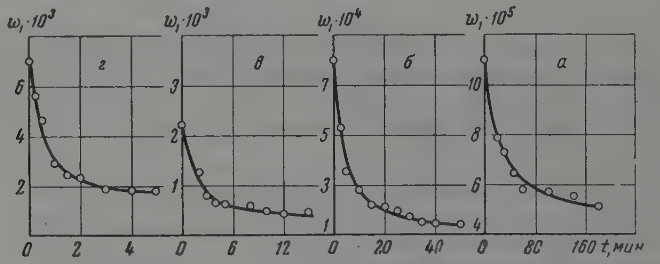



Рис. 8. Скорость образования этилена при крекинге пропана (*ммоль/сек*): *а* — 510°; *б* — 532°; *в* — 554°; *г* — 580°

Кинетический метод позволяет рассчитать скорость образования эти лена при крекинге пропана:

$$w_1 = -[C_2H_4] \frac{d \ln \alpha}{dt}. \qquad (6$$

На рис. 8 приведены скорости образования этилена $w_1$, рассчитанные дл четырех серий опытов, при разных температурах (без учета расходовани этилена в ходе реакции).

Температурный ход начальной скорости образования этилена (рис. 9 приводит к энергии активации этого процесса $E = 62\,500$ *кал/моль*. Зна ние скорости $w_1$ образования этилена позволяет оценить концентрацию нормальных пропильных радикалов. Как следует из схемы Райса *н*-$C_3H_7$-радикалы распадаются с образованием этилена и метильного радикала:

$$н\text{-}\dot{C}_3H_7 \xrightarrow{w_1} C_2H_4 + \dot{C}H_3. \qquad (7$$

Скорость этого процесса, равная скорости образования этилена, може быть выражена уравнением:

$$w_1 = k_0 e^{-E/RT} [н\text{-}\dot{C}_3H_7]. \qquad (8$$

Для расчета [*н*-$\dot{C}_3H_7$] мы взяли значение $E = 28000$ *кал/моль* в соответ ствии с энергией разрыва связи $CH_3...CH_2 - \dot{C}H_2$, равной около 26 000 *кал/моль* [15].

В табл. 4 приведены концентрации нормальных пропильных радика-в при 580°. Знание скорости элементарного процесса (3) или, что то же мое, скорости расходования этилена $w_2$, позволяет оценить концентра-ю атомов H в зоне термического разложения опана. $w_2$ мы определяем как разность ско-сти образования этилена $w_1$ и суммарного копления этилена со временем $d[C_2H_4]/dt$:

$$w_2 = -[C_2H_4[\frac{d\ln\alpha}{dt} - \frac{d[C_2H_4]}{dt}. \qquad (9)$$

нако оценка значений $w_2$ по разности двух изких по величине скоростей не может быть елана достаточно точно.

Учитывая, что в нашем случае этилен рас-дуется главным образом на образование эта-, мы использовали для оценки концентрации омов водорода по реакции (3) скорость $w$ об-зования этана из этилена, считая ее равной орости $w_2$ — расходования этилена:

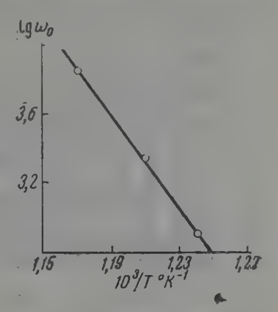



Рис. 9. Температурный ход начальной скорости образования этилена при крекинге пропана

$$w_2 = w = fk_0e^{-E/RT}[C_2H_4][\dot{H}].$$

дставляя $f = 0,01$; $k_0 = 10^{-10}$ *см³сек⁻¹ молек.⁻¹*; $E = 5000$ *кал/моль*, получили значения [H], приведенные в табл. 5.

Таблица 4

**нцентрация [$н$-$C_3H_7$] при крекинге пропана $T = 580°$**

| % превращения пропана | [н-$C_3H_7$]·$10^{-10}$, *молек./см³* |
|---|---|
| 2 | 4,9 |
| 3,5 | 4,1 |
| 6 | 2,6 |
| 10 | 2,1 |
| 13,1 | 1,7 |
| 15,7 | 1,6 |

Таблица 5

**Концентрация [$\dot{H}$] при крекинге пропана, $T$=580°**

| % превращения пропана | [H]·$10^{-10}$ *Атом/см³* |
|---|---|
| 3,5 | 4,2 |
| 6 | 2,9 |
| 8 | 2,3 |
| 10 | 2,0 |
| 13 | 1,6 |
| 16 | 1,3 |
| 18 | 1,2 |
| 20 | 1,1 |

## Выводы

1. При крекинге пропана этилен не является конечным продуктом, ревращается в этан.

2. При помощи кинетического метода применения меченых атомов рас-таны скорости образования этилена и этана, а также показан путь для чета скорости расходования этилена. На основании этих расчетов по-зано, что практически весь этан образуется из этилена.

3. Произведена оценка концентрации нормальных пропильных ради-ов и атомов водорода в зоне крекинга пропана при температуре 580°.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
26. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

F. O. Rice, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1959, 1931.
В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 94, 909, 1954.
А. И. Динцес, А. В. Фрост, Докл. АН СССР, 3, 510, 1934.
А. Д. Степухович, Ж. физ. химии, 24, 513, 1950.

5. А. Д. Степухович, Докл. АН СССР, 90, 213, 1953.
6. С. З. Рогинский, Е. А. Андреев, Т. И. Андрианова, Б. В. К
менок, О. В. Крылов, М. М. Сахаров, Докл. АН СССР, 96, 781, 1
7. Т. И. Андрианова, Ж. физ. химии, 29, 2048, 1955.
8. М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 28, 1235, 1954.
9. М. Б. Нейман, Н. И. Медведева, Е. С. Торсуева, Докл. АН СС
115, 347, 1957.
10. Л. Я. Марголис, Б. В. Клименок, О. А. Головина, Докл. АН СС
86, 313, 1952.
11. А. А. Жуховицкий, О. В. Золотарева, В. А. Сокол
Н. М. Туркельтауб, Докл. АН СССР, 77, 435, 1951.
12. Н. И. Медведева, Е. С. Торсуева, Тр. Комиссии по аналитической
мии, 6, 88, 1955.
13. А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 29, 1410, 1955.
14. E. W. R. Steacie, «Atomic and Free Radical Reactions», New York, 1954, стр.
15. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакцион
способности, Изд-во АН СССР, Москва, Издание 2-е, 1958, стр. 88—89.

---

## KINETIC TRACER ATOM TECHNIQUE IN THE STUDY OF INVOLVED CHEMICAL AND BIOCHEMICAL PROCESSES

### IX. RATE OF FORMATION AND CONSUMPTION OF ETHYLENE IN THE CRACKING OF PROPANE

***N. I. Medvedeva, M. B. Neiman,***
***E. S. Torsueva*** and ***I. P. Kravchuk*** *(Moscow)*

Summary

The rate of accumulation of ethylene, ethane and methane in the thermal decom
sition of propane has been determined over a wide range of temperatures. To the
pane was added a small amount of ethylene labelled with radioactive carbon. In the co
of the process measurements were made of the change in specific activities of $C_2$
$C_2H_6$ and $CH_4$. With the aid of the kinetic isotope method the rate of formation and consu
tion of ethylene was calculated and it was shown that practically the whole of the eth
is formed from hydrogenation of ethylene. An estimation has been made of the concen
tion of atomic hydrogen and propyl radicals in various stages of the reaction.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 12

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

## VI. СИСТЕМА ЖЕЛЕЗО — СУРЬМА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

*В. А. Гейдерих, А. А. Вечер и Я. И. Герасимов*

В настоящей статье методом э. д. с. исследованы термодинамические нкции системы железо — сурьма.

В литературе обычно приводится диаграмма состояния системы, по-роенная по данным Н. С. Курнакова и Б. П. Константинова [1]. На с. 1 приводится эта диаграмма, в которой линия ликвидуса и темпера-ра перитектической реакции исправлены по нашим данным для э. д. с. жидком состоянии [2].

При температурах ниже 620° диаграмма состояния включает следующие зовые области:

1) α-Твердый раствор сурьмы в железе. Границы существования α-зы точно не определены, данные различных авторов сильно расходятся. данным Хэгга и Геллера, приведенным в книге Хансена [3], раствори-сть сурьмы в железе при 400—700° приблизительно составляет 2,5— ат.%

2) Гетерогенная область (α-+ ε-фазы) от 3 до 42 ат.% Sb.

3) ε-Фаза (42—48 ат.% Sb). Нами приняты границы существования фазы, указанные Н. В. Агеевым и Е. С. Макаровым [4]. По их данным , 5] ε-фаза представляет собой раствор железа в мнимом соединении Sb, фазу бертоллидного характера. В гексагональной (типа NiAs) шетке FeSb часть октаэдрических пустот занята избыточными атомами елеза (раствор внедрения). В дальнейшем нами употребляется формула $_{0,52}Sb_{0,48}$. Этой формулой мы условно обозначаем сплав, содержащий ат.% железа и представляющий собой наиболее богатую сурьмой фазу.

4) Гетерогенная область (ε-фаза + $FeSb_2$) от 48 до 66,7 ат.% Sb.

5) Гетерогенная область ($FeSb_2$ + Sb) от 66,7 до 100 ат.% Sb.

### Экспериментальная часть

Примененный нами в работе метод электродвижущих сил описан под-бно в ряде статей (например, [6, 7]), в том числе и в статье двух из авто-в [8]. Нами изучались термодинамические функции для реакции, про-дящей в ячейке:

$$\text{Fe (тв)} \mid Fe^{2+} \text{ в расплаве } KCl + LiCl \mid [Fe - Sb] \text{ тв. сплав} \qquad (1)$$

состоящей в переносе железа из электрода сравнения (чистое железо) электрод — сплав железа с сурьмой. Если исследуемый электрод представ-ет собой гомогенный сплав, то знание величины э. д. с. дает возмож-сть вычислить парциальное мольное изменение термодинамического тенциала железа ($\Delta\mu_{Fe}$) при его переходе в сплав с сурьмой исследуе-го состава по формуле: $\Delta\mu_{Fe} = -zFE$, где $z$ — валентность токообра-ющего иона, $F$ — число Фарадея, $E$ — э. д. с. ячейки (I). Изучая висимость э.д.с. от температуры, мы получаем возможность найти пар-

циальные мольные изменения энтропии и теплосодержания для того ж
процесса. Если одним из электродов ячейки является гетерогенный спла
то из величины э. д. с. вычисляется интегральное изменение термодинам
ческого потенциала в результате химической реакции между железом
менее богатой железом фазой гетерогенного сплава; например, для ячейк

$$\mathrm{Fe}\,|\,\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot} \text{ в расплаве } \mathrm{KCl} + \mathrm{LiCl}\,|\,\mathrm{FeSb_2} + \mathrm{Sb}, \qquad \text{(I}$$

уравнение реакции будет:

$$\mathrm{Fe} + 2\mathrm{Sb} = \mathrm{FeSb_2}. \qquad \text{(1}$$

Мы собирали ячейки либо в U-образных кварцевых трубках, либо
фарфоровых тиглях, помещаемых внутрь кварцевого прибора, в которо
инертная атмосфера создается до на
чала нагревания и поддерживаетс
в течение опыта слабым током азота
очищенного от кислорода пропуска
нием через кварцевую трубку с ме
таллической медью приблизительн
при 500°. Электроды укреплялись н
концах токоотводов из молибденово
проволоки диаметром 1 *мм*.

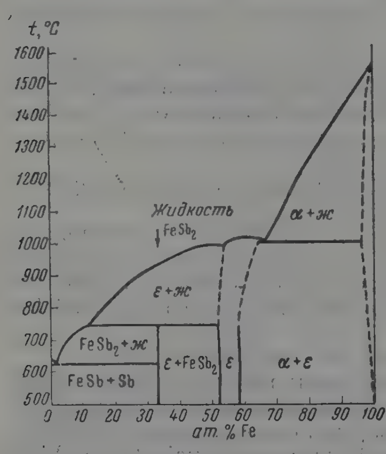



Рис. 1. Диаграмма плавкости системы железо — сурьма

Измерения велись при темпера
турах 400—600° для сплавов облас
ти $\mathrm{FeSb_2} + \mathrm{Sb}$ и при 500—700° дл
сплавов других областей диаграмм
состояния.

Величина э. д. с. измерялась по
тенциометром ППТВ-1 с зеркальны
гальванометром М-25-5, температур
измерялась платино-платинородиево
термопарой с точностью до 1°. Посто
янство температуры обеспечивалос
специальным терморегулятором в пре
делах 1—2°.

Каждый опыт продолжался 100—120, иногда до 200 час. Такая дли
тельность опытов обусловлена медленностью установления равновесия
твердых электродах-сплавах. Удачными считались опыты, в ходе которы
значения э. д. с. ячейки воспроизводились в пределах ошибок опыта пр
прохождении температурного интервала вверх и вниз.

Составы сплавов, относящихся к гомогенной области ε-фазы, опреде
лялись аналитически после опыта; составы гетерогенных сплавов рассчи
тывались из взятых навесок металлов без аналитической проверки, та
как в этом случае небольшое изменение валового состава (в пределах да
ной фазовой области) не влияет на величину э. д. с.

Значения э. д. с. хорошо воспроизводятся и в каждом опыте при во
вращении к пройденным температурам (обычно не хуже, чем в предела
1 mV) и от опыта к опыту (в пределах 2—3 mV).

Величины э. д. с., установившиеся при данной температуре, наносилис
на график зависимости э. д. с. ($E$) от абсолютной температуры ($T$). Во все
случаях зависимость $E$ от $T$ оказывалась линейной в пределах ошибо
опыта. Уравнение прямой линии $E = f(T)$ может быть получено непосред
ственно из графика, однако для областей $\mathrm{FeSb_2} + \mathrm{Sb}$ и $\mathrm{FeSb_2}$ + ε-фаза он
получалось посредством обработки методом наименьших квадратов сово
купности значений э. д. с. для всех исследованных температур и дл
всех сплавов, относящихся к данной гетерогенной области, за исключе

...ием резко выпадающих значений, полученных в явно неудачных сериях ...мерений.

Наихудшая воспроизводимость была при изучении сплавов области ...$Sb_2$ + ε-фаза. Это, а также некоторое отклонение для этих сплавов от ...нейной зависимости $E$ от $T$ (не выходящее за пределы ошибок опыта), ...ворят в пользу предположения Фурье [9] о каком-то превращении в ...фазе системы Fe — Sb при 620°.

Изучение термодинамических свойств системы Fe — Sb мы начали с ...терогенной области $FeSb_2$ + Sb. Результаты для этой области были уже ...убликованы нами [10]. В ячейке (II) происходит реакция (1). Зави...мость э. д. с. ячейки (II) от абсолютной температуры выражается урав...нием:

$$E = 0{,}1497 - 0{,}040 \cdot 10^{-3}\,T \text{ (вольт)}. \qquad (2)$$

Измерение э. д. с. ячейки

$$Fe\,|\,Fe^{2+} \text{ в расплаве } KCl + LiCl\,|\,FeSb_2 + \varepsilon\,(Fe_{0,52}Sb_{0,48}), \qquad \text{(III)}$$

...ет термодинамику реакции:

$$Fe + 0{,}86FeSb_2 = 3{,}58Fe_{0,52}Sb_{0,48}. \qquad (3)$$

Зависимость э. д. с. ячейки (III) от $T$ выражается уравнением:

$$E = -0{,}033 + 0{,}0953 \cdot 10^{-3}\,T \text{ (вольт)}. \qquad (4)$$

Внутри ε-фазы исследованы сплавы трех различных составов. Соответ...ствующие уравнения для $E - T$-зависимости приведены ниже:

$$N_{Fe} = 0{,}528, \quad E = -0{,}0054 + 0{,}051 \cdot 10^{-3}T \text{ (вольт)}; \qquad (5)$$
$$N_{Fe} = 0{,}544, \quad E = -0{,}0313 + 0{,}067 \cdot 10^{-3}T \text{ (вольт)}; \qquad (6)$$
$$N_{Fe} = 0{,}557, \quad E = -0{,}0278 + 0{,}053 \cdot 10^{-3}T \text{ (вольт)}. \qquad (7)$$

Уравнения получены из графиков $E - T$.

Термодинамику реакции образования насыщенного твердого раствора ...урьмы в α-железе (α-фаза) из находящейся с ним в равновесии ε-фазы и ...железа

$$Fe + Fe_{0,58}Sb_{0,42}\,(\varepsilon) \rightarrow \alpha\text{-фаза} \qquad (8)$$

можно исследовать, измеряя э. д. с. ячейки

$$...e\,|\,Fe^{2+} \text{ в расплаве } KCl + LiCl\,|\,[Fe - Sb]\,N_{Fe} = 0{,}58 - 0{,}97\,(\alpha + \varepsilon). \qquad \text{(IV)}$$

Величина э.д.с. ячейки (IV) составляет всего приблизительно 2 mV, ... е. порядка величины ошибок опыта. Температурный коэффициент ...д.с. положителен. Ввиду большой относительной величины ошибок ...равнение

$$E = -0{,}0006 + 0{,}0028 \cdot 10^{-3}T \text{ (вольт)} \qquad (9)$$

...вляется лишь приблизительным.

Исходя из полученных данных, парциальные мольные величины для ...железа были рассчитаны следующим образом

$$E = A + BT, \qquad (10)$$

...где $A$ и $B$ — полученные экспериментально числовые коэффициенты

$$\Delta\mu_{Fe} = -zFE = -46132\,(A + BT); \qquad (11)$$

$$\Delta S_{Fe} = -\frac{d\Delta\mu_{Fe}}{dT} = 46132B, \qquad (12)$$

$$\Delta H_{Fe} = \Delta\mu_{Fe} - T\,\frac{d\Delta\mu_{Fe}}{dT} = -46132A. \qquad (13)$$

Интегральные величины могут быть рассчитаны при помощи уравне-ния Гиббса — Дюгема, например, в форме

$$\Delta Z = N_{\text{Sb}} \int\limits_{0}^{N_{\text{Fe}}/N_{\text{Sb}}} \Delta\mu_{\text{Fe}}\, d\left(\frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Sb}}}\right), \qquad (14)$$

где $\Delta Z$ — интегральное изменение термодинамического потенциала при образовании 1 *г-ат* сплава из железа и сурьмы, $N_{\text{Fe}}$ и $N_{\text{Sb}}$ — мольные доли железа и сурьмы. Интегрирование уравнения (14) было произведено графически. Парциальные величины для сурьмы были найдены также

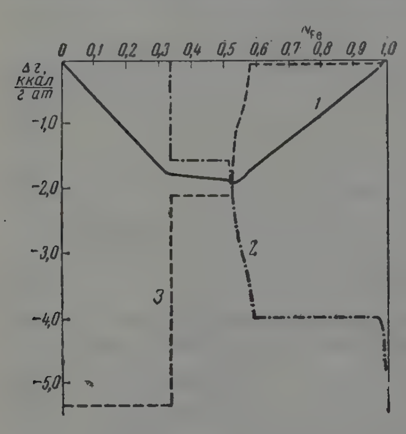



Рис. 2. Парциальные и интегральное изменения изобарно-изотермического потенциала в системе железо — сурьма при 830° К: *1* — $\Delta Z$; *2* — $\Delta\mu_{\text{Sb}}$; *3* — $\Delta\mu_{\text{Fe}}$

Рис. 3. Парциальные и интегральная энтропии образования сплавов в системе железо — сурьма при 830° К: *1* — $\Delta S_{\text{Fe}}$; *2* — $\Delta S_{\text{Sb}}$; *3* — $\Delta S$

из уравнения Гиббса — Дюгема. Зависимости парциальных величин обоих компонентов и интегральных величин от состава сплавов для 830°К представлены на рис. 2—4.

$\Delta Z$, $\Delta S$ и $\Delta H$ — образования антимонидов железа ($FeSb_2$ и $Fe_{0,52}Sb_{0,48}$) из железа и сурьмы — приведены в табл. 1. Величины для $FeSb_2$ [реакция (1)] получены непосредственно из уравнения (2), а величины для образования $Fe_{0,52}Sb_{0,48}$ (ε-фаза) по реакции:

$$0{,}52\,\text{Fe} + 0{,}48\,\text{Sb} = \text{Fe}_{0,52}\text{Sb}_{0,48}, \qquad (15)$$

уравнение которой может быть получено комбинированием уравнений реакций (1) и (3) по схеме

$$(15) = \frac{(3) + 0{,}86\,(1)}{3{,}58}, \qquad (16)$$

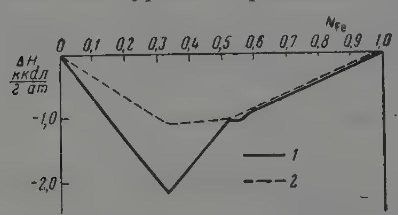



Рис. 4. Теплоты образования сплавов системы железо — сурьма. *1* — наши данные; *2* — данные [11, 12]

получены расчетом из экспериментально полученных уравнений (2) и (4). Величины в табл. 1 отнесены к 1 *г-ат* образовавшегося сплава.

При оценке точности полученных данных мы принимаем за основу максимальные отклонения экспериментальных точек от найденных уравнений, отбрасывая отдельные особенно выпадающие результаты, получен-

Таблица 1

**Термодинамические функции образования антимонидов железа из железа и сурьмы при 830°K**

| Антимонид | $\Delta Z_{830°K}$, $\frac{ккал}{г\text{-}ат}$ | $\Delta S_{830°K}$, $\frac{э.\ ед.}{г\text{-}ат}$ | $\Delta H_{830°K}$, $\frac{ккал}{г\text{-}ат}$ |
|---|---|---|---|
| $FeSb_2$ | —1,80 | —0,6 | —2,3 |
| $Fe_{0,52}Sb_{0,48}$ | —1,86 | +0,8 | —1,2 |

ые в явно неудачных сериях измерений. Величины этих отклонений для ех областей диаграммы состояния приводятся в табл. 2.

Таблица 2

| Фазовая область | $E$, mV | $\frac{dE}{dT}$, mV/°K | $\Delta Z$, кал/г-ат | $\Delta S$, э. ед./г-ат. | $\Delta H$, кал/г-ат |
|---|---|---|---|---|---|
| $FeSb_2 + Sb$ | 2 | 0,01 | 30 | 0,1 | 100 |
| $FeSb_2 + \varepsilon$ [яч(III)] | 3 | 0,04 | | | |
| $Fe_{0,52}Sb_{0,48}$ (по [14]) | — | — | 20 | 0,8 | 250 |
| ε-фаза | 0,5 | 0,01 | 30 | 0,2 | 250 |
| α + ε | 2 | Трудно оценить | 100 | — | — |

Кербер и Эльсен [11, 12] измерили методом смешения жидких металлов калориметре теплоты образования сплавов системы Fe — Sb, относяиеся к комнатной температуре. На рис. 4 эти данные показаны пунктиом.

При $N_{Fe} < 0{,}5$ данные Кербера и Эльсена отличаются от найденных ами. Причины этого расхождения заключаются, по-видимому, в слеующем.

Н. С. Курнаков и Н. С. Константинов [1] обнаружили, что при быстом охлаждении сплавы состава $FeSb_2$ застывают в виде трехфазой смеси кристаллов $FeSb_2$, ε-фазы и сурьмы, причем реакция образоания $FeSb_2$ из ε-фазы и сурьмы полностью протекает лишь в течение )-часового отжига при 710°. В калориметре Кербера и Эльсена эта реакция не успевала пройти целиком, поэтому ими были получены заниженые данные. Сами Кербер и Эльсен [11, 13] учитывают возможность таких шибок своего метода, а Вагнер [13] указывает, что ошибки «метода смеения» могут быть особенно существенны при определении теплот обраования соединений, плавящихся инконгруэнтно. Полученные нами в анной работе величины теплоты образования ε-фазы, плавящейся конруэнтно, подтверждают нашу точку зрения, так как для ε-фазы наши анные в пределах точности измерений совпадают с данными Кербера Эльсена.

Энтропия образования ε-фазы, в отличие от других фаз системы, поожительна (0,8 *э. ед./г-ат*). По-видимому, это можно связать с уменьшеием упорядоченности расположения атомов в решетке из-за внедрения збыточных атомов железа в решетку мнимого соединения FeSb.

## Выводы

Методом электродвижущих сил изучена зависимость термодинамиеких функций образования сплавов системы Fe — Sb от состава при темературах 400—700° С. Для 830° К величины, полученные для термодинаических функций образования сплавов из железа и сурьмы, приведены

в табл. 1 и на рис. 2—4. Обсуждена вероятная причина несовпадения по лученной нами величины $\Delta H$ образования $FeSb_2$ с величиной, полученно калориметрически Кербером и Эльсеном.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
28 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков, Н. С. Константинов,, в кн. Н. С. Курнаков, Собр избр. работ, изд-во АН СССР, 2, 1939, стр. 60.
2. А. А. Вечер, В. А. Гейдерих, Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии (в печати).
3. M. Hansen, Constitution of binary alloys. 1958, стр. 709.
4. Н. В. Агеев, Е. С. Макаров, Изв. АН СССР, Сер. хим., № 2, стр. 87, 194
5. Е. С. Макаров, Строение твердых фаз с переменным числом атомов в элемен тарной ячейке, 1947, стр. 42.
6. L. L. Seigle, M. Cohen, B. L. Averbach, J. Metals, 4, 1320, 1952.
7. R. A. Oriani, J. Electrochem., **103**, 194, 1956.
8. А. А. Вечер, Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, **32**, 2835, 1958.
9. P. Fournier, Rev. chim. ind., **44**, 195, 1935. (цитировано по Chem. Abstr 29, 7260).
10. В. А. Гейдерих, Я. И. Герасимов, А. А. Вечер, Докл. АН СССР, 12 1274, 1958.
11. W. Oelsen, Z. Elektrochem., **43**, 530, 1937.
12. F. Körber, W. Oelsen, Mitt. Kaiser Wilhelm Inst. Eisenforsch., Düsseldor 19, 209, 1937.
13. F. Körber, Stahl und Eisen. **56**, 1401, 1936.
14. К. Вагнер, Термодинамика сплавов, 1957, стр. 99, 102.

---

## ELECTROMOTIVE FORCE STUDIES OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY METALLIC SYSTEMS.

### VI. THE SYSTEM IRON-ANTIMONY IN THE SOLID STATE

***V. A. Geiderikh, A. A. Vecher and Ya. I. Gerasimov*** *(Moscow)*

Summary

The dependence of the thermodynamic functions of formation of Fe — Sb alloys upo the composition at 400—700° C has been investigated by the electromotive force metho The values of the thermodynamic functions for 830° K are presented in Table 1 and o Figs. 2—4. The probable reason has been discussed for the disagreement between the r sults for $\Delta H$ of $FeSb_2$ formation obtained by us and those obtained calorimetrically b Körber and Oelsen.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 12

# РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОТРАВЛЕНИЯ СЕРОЙ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

*Л. О. Апельбаум, Ю. И. Березина и М. И. Темкин*

Закись-окись кобальта $Co_3O_4$ может служить промышленным катализатором окисления аммиака в окись азота, взамен обычно применяемых платиновых сплавов [1]. В отличие от последних, кобальтовый катализатор отравляется соединениями серы. Изучение отравления кобальтового катализатора серой представляет не только теоретический интерес, но существенно также и с точки зрения практического использования этого катализатора. Ниже излагаются результаты исследования действия серы на кобальтовый катализатор. Для облегчения определения малых количеств серы опыты проводились с радиоактивной серой, что позволило использовать радиохимическую методику.

Из полученных ранее данных [1] следует, что $SO_2$ и $H_2S$ в эквивалентных количествах производят одинаковое отравляющее действие. В этой работе сера вводилась в газовую смесь в виде $H_2S$. Если в качестве отравляющей добавки взять $SO_2$, то это требует дополнительного обогрева коммуникаций, так как при смешении $SO_2$ с воздушно-аммиачной смесью образуется сульфит аммония, осаждающийся при комнатной температуре на стенках аппаратуры. При работе с $H_2S$ это осложнение отпадает.

## Экспериментальная часть

Исследование проводилось в проточной системе при атмосферном давлении без предварительного подогрева воздушно-аммиачной смеси. На рисунке представлена схема установки. В воздушно-аммиачную смесь, которая получалась смешением газообразного $NH_3$ с воздухом, через микрореометр *9* из ртутного газометра *7* вводили $H_2S$, меченный $S^{35}$. Для облегчения дозировки $H_2S$ разбавляли в газометре сухим, не содержащим кислорода азотом; над ртутью смесь $H_2S + N_2$ сохранялась без изменений в течение более 6 дней. После окончания опыта по отравлению одновременно прекращали подачу $H_2S$ и воздушно-аммиачной смеси.

Катализатор в виде таблеток помещали в реакционную трубку *2* из кварца с площадью сечения 2,3 *см*$^2$. Расход воздушно-аммиачной смеси был равен 460 *л/час*, что отвечает нагрузке 200 *л/час* на 1 *см*$^2$ сечения трубки; содержание $NH_3$ в смеси равнялось 10—10,6 объемн. %. Эти величины отвечают применяемым в промышленных аппаратах атмосферного давления. В промышленных аппаратах при указанной нагрузке достаточен слой катализатора высотой 3 *см* [1], но так как в данных опытах диаметр таблеток (4 *мм*) был сравним с диаметром реакционной трубки, то толщину слоя пришлось увеличить до 5 *см*, чтобы избежать проскока аммиака. Для снижения потерь тепла через боковые стенки реакционной трубки в ходе реакции трубка в той части, где находился катализатор, была снабжена нихромовой обмоткой, которая нагревалась током до температуры, близкой к температуре катализатора (что устанавливалось визуально по цвету накала). Эта же обмотка использовалась для разжигания катализатора при пуске установки. Температура катализатора в стационар-

ных условиях определяется в основном содержанием $NH_3$ в смеси. В описываемых опытах она была близка к 700° и специально не измерялась. Выход NO определяли методом эвакуированных колб [2].

Способ получения $H_2S$, меченного $S^{35}$, и метод определения концентрации серы в смесях, поступающих из газометра на отравление, были аналогичны описанным ранее [3], за тем исключением, что осаждение иона $SO_4^{2-}$ проводилось солянокислым бензидином [4].

Для определения содержания серы в таблетках катализатора таблетки выдерживали в течение 12 час. в 50%-ном растворе $HNO_3$, содержавшем 0,05 *г* $Na_2SO_4$. Затем раствор подогревали до появления слабо-розового

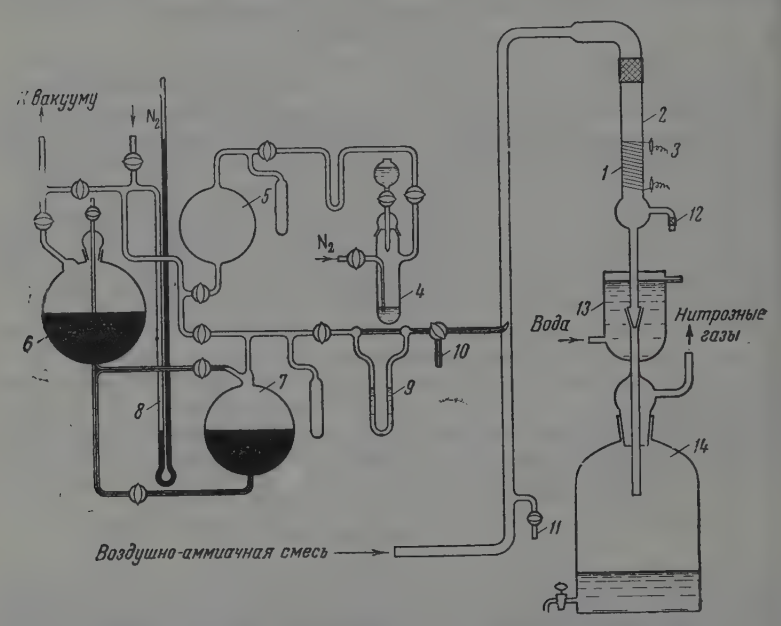



Рис. Схема установки: *1* — катализатор; *2* — реакционная трубка; *3* — нагревательная обмотка; *4* — прибор для получения $H_2S$, меченного $S^{35}$; *5*—колба-сборник для $H_2S$; *6*, *7*—ртутный газометр; *8* — манометр; *9*—микрореометр для подачи сероводорода в воздушно-аммиачную смесь; *10* — отбор проб для анализа смеси $H_2S + N_2$; *11*, *12*— отбор проб для определения выхода NO; *13* — холодильник; *14* — сборник азотной кислоты

окрашивания, охлаждали и отфильтровывали. Таблетки промывали водой. Фильтрат и промывные воды упаривали досуха, остаток растворяли в воде и ион $SO_4^{2-}$ осаждали солянокислым бензидином. Контрольные опыты показали, что в этих условиях сера полностью извлекается из катализатора.

В некоторых опытах определялось содержание серы в различных слоях катализатора. Для этого катализатор после отравления вынимали из контактной трубки послойно при помощи пинцета.

Данные, характеризующие распределение серы в таблетке катализатора, были получены следующим образом. После опыта отравления из реакционной трубки вынимали 3—5 самых верхних таблеток и лезвием бритвы отделяли наружный слой. Далее по описанной выше методике раздельно определяли содержание серы в наружном слое и в остальной части этих таблеток.

Таблица 1

**Образец катализатора № 1**

| № опыта | Время от начала опыта, часы | Концентрация серы в воздушно-аммиачной смеси, *мг/м³* | Выход NO, %* | № опыта | Время от начала опыта, часы | Концентрация серы в воздушно-аммиачной смеси, *мг/м³* | Выход NO, %* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 3 | 0 | 97,1 | 11 | 4 | 0 | 96,6 |
| | 4 | 1,4 | — | | 5 | 0,137 | — |
| | 5 | 1,4 | 84,6 | | 7 | 0,137 | 90,7 |
| | 7 | 1,4 | 86,6 | | 9 | 0,137 | 91,6 |
| | 8,5 | 1,4 | 85,5 | | 11 | 0,137 | 90,7 |
| | 9 | 0 | — | 10 | 4 | 0 | 97,5 |
| | 11 | 0 | 93,8 | | 5 | 0,087 | — |
| | 15 | 0 | 95,0 | | 6 | 0,087 | 96,2 |
| | 24 | 0 | 97,0 | | 7 | 0,087 | 94,8 |
| 3 | 12 | 0 | 96,2 | | 9 | 0,087 | 95,0 |
| | 13 | 0,162 | — | | 10 | 0,087 | 94,8 |
| | 14 | 0,162 | 90,8 | 12 | 4 | 0 | 96,2 |
| | 15 | 0,162 | 89,9 | | 5 | 0,052 | — |
| | 16 | 0,162 | 91,4 | | 6 | 0,052 | 95,4 |
| | 17 | 0,162 | 90,8 | | 8 | 0,052 | 95,8 |
| | | | | | 10 | 0,052 | 95,7 |

* Величины выхода NO до отравления являются средними нескольких анализов, проведенных за время от начала опыта до начала подачи $H_2S$.

Таблица 2

**Образец катализатора № 2**

| № опыта | Время от начала опыта, часы | Концентрация серы в воздушно-аммиачной смеси, *мг/м³* | Выход NO, %* | № опыта | Время от начала опыта, часы | Концентрация серы в воздушно-аммиачной смеси, *мг/м³* | Выход NO, %* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 3 | 0 | 95,5 | 9 | 12 | 0,087 | 92,0 |
| | 4 | 0,142 | — | | 13 | 0,087 | 92,6 |
| | 6 | 0,142 | 91,8 | 7 | 10 | 0 | 94,7 |
| | 7 | 0,142 | 89,5 | | 13 | 0,041 | — |
| | 9 | 0,142 | 92,8 | | 14 | 0,041 | 94,5 |
| | 10 | 0,142 | 93,2 | | 15 | 0,041 | 94,8 |
| 9 | 4 | 0 | 95,5 | | 16 | 0,041 | 95,2 |
| | 6 | 0,087 | — | | 20 | 0,041 | 94,6 |
| | 7 | 0,087 | 92,5 | | 23 | 0,041 | 94,2 |
| | 8 | 0,087 | 91,5 | | | | |

* См. примечание к табл. 1.

Опыты по изучению отравления проводились с двумя образцами катализатора.

Образец катализатора № 1 представлял собой таблетки цилиндрической формы размером 4×4 *мм*, спрессованные из чистой закись-окиси кобальта $Co_3O_4$. Удельная поверхность таблеток, измеренная по низкотемпературной адсорбции азота, после 10—17 час. работы (что отвечало продолжительности описываемых ниже опытов) была близка к 0,8 *м²/г*.

Образец катализатора № 2 представлял собой таблетки образца № 1, до опытов по отравлению непрерывно проработавшие в качестве катализатора окисления аммиака 1 месяц в промышленном аппарате. Удельная поверхность этих таблеток была близка к 0,4 *м²/г*.

Результаты опытов, проведенных с образцами катализаторов № 1 и № 2, по определению минимальной концентрации сероводорода в воздуш-

Таблица 3

| № опыта | Средний выход NO до отравления, % | Концентрация серы в воздушно-аммиачной смеси, $мг/м^3$ | Время отравления, часы | Средний выход NO при отравлении, % | Общее количество серы в газовой смеси, *мкг* * | Количество серы в катализаторе, *мкг* | Содержание серы в катализаторе | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | I слой | | II слой | | III слой | |
| | | | | | | | вес, *г* | S, *мкг/г* | вес, *г* | S, *мкг/г* | вес, *г* | S, *мкг/г* |
| | | | | | | Катализатор № 1 | | | | | | |
| 13 | 97,0 | 0,550 | 9,0 | 88,6 | 2280 | 1266 | 2,1 | 79,5 | 11,1 | 74,7 | 3,5 | 76,5 |
| 14 | 97,0 | 0,550 | 0,75 | 88,0 | 190 | 168 | 2,1 | 20,7 | 11,2 | 9,5 | 3,5 | 5,1 |
| 3 | 96,2 | 0,162 | 4,0 | 90,7 | 298 | 246 | 2,85 | 15,8 | 16,25 | 10,45 | 2,9 | 10,7 |
| 11 | 96,6 | 0,137 | 6,0 | 91,0 | 378 | 322 | 2,86 | 17,7 | 15,4 | 14,4 | 3,6 | 13,6 |
| 10 | 97,5 | 0,087 | 5,0 | 95,2 | 200 | 181 | 2,72 | 10,8 | 13,8 | 8,2 | 5,5 | 6,9 |
| 12 | 96,2 | 0,052 | 5,0 | 95,6 | 119 | 113 | 2,70 | 7,5 | 15,1 | 5,16 | 4,15 | 3,6 |
| | | | | | | Катализатор № 2 | | | | | | |
| 8 | 95,2 | 0,142 | 6 | 91,8 | 392 | 180 | 2,7 | 8,65 | 15 | 8,5 | 3,3 | 9,0 |
| 9 | 95,5 | 0,087 | 7 | 92,1 | 280 | 145 | 3,25 | 4,50 | 11,8 | 6,8 | 6,0 | 6,85 |
| 7 | 94,7 | 0,041 | 10 | 94,7 | 189 | 92 | 3,1 | 4,30 | 13,3 | 4,3 | 4,5 | 5,0 |

* *мкг* = $10^{-6}$ *г*.

)-аммиачной смеси, при которой начинается уменьшение выхода NO, риведены в табл. 1 и 2. Каждый опыт проводили с новой порцией катализатора.

Из табл. 1 и 2 видно, что заметное отравление кобальтового катализара начинается при концентрации серы в воздушно-аммиачной смеси 04—0,05 *мг/м*$^3$. Выход NO при действии яда снижается до постоянного начения за время, не превышающее 1 час, и не меняется при более дильном отравлении. После прекращения подачи $H_2S$ выход NO постепенно зеличивается до первоначального значения 96—97%. Таким образом, травление является обратимым. Снижение выхода NO при отравлении равнительно мало возрастает при увеличении концентрации серы в газоэй фазе.

В табл. 3 приведены данные по содержанию серы в различных слоях атализатора по ходу воздушно-аммиачной смеси. Из таблицы видно, что бщее количество серы, задержанное катализатором, приближенно прорционально концентрации серы в газовой фазе.

Таблица 4

| № ыта | Образец катализатора | Число таблеток | Вес, г | | Содержание серы, мкг | | Содержание серы в мкг на 1 г $Co_3O_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | поверхн. слой | остаток | поверхн. слой | остаток | поверхн. слой | остаток |
| 12 | № 1 | 5 | 0,2344 | 0,4180 | 5,0 | 2,2 | 21,3 | 5,3 |
| 10 | № 1 | 5 | 0,1778 | 0,4445 | 4,7 | 3,2 | 36,4 | 7,2 |
| 11 | № 1 | 5 | 0,1970 | 0,4664 | 8,4 | 6,6 | 42,4 | 14,1 |
| 7 | № 2 | 3 | 0,1180 | 0,2834 | 0,8 | 0,3 | 6,8 | 1,0 |

Данные, характеризующие распределение серы в таблетке катализара, приведены в табл. 4. Из таблицы следует, что при продолжительости отравления 5—10 час. основная масса серы (около 65%) сосредочена у наружной поверхности таблеток в слое, объем которого составля- около 0,3 объема таблетки.

## Обсуждение результатов

В опытах по отравлению катализатора сера вводилась в газовую смесь виде $H_2S$; несомненно, однако, что в условиях реакции окисления ам- иака сероводород не может сохраняться, так как легко окисляется. ри температуре реакции около 700° серный ангидрид сильно диссоциирован, так что сера должна содержаться в газовой фазе в виде $SO_2$ и частично $SO_3$, поскольку $Co_3O_4$ катализирует окисление $SO_2$ в $SO_3$. Упрусть диссоциации $CoSO_4$ при 700° настолько велика, что образование азы сульфата кобальта при концентрациях $SO_2$, имевшихся в опытах отравлению, невозможно. Отравление должно быть приписано хеосорбции $SO_2$ (или $SO_3$) поверхностью катализатора без образования ной фазы. Можно предположить образование ионов $SO_4^{2-}$ в поверхностном ое и в этом смысле говорить об образовании поверхностного сульфата. тот процесс обратим, т. е. поверхностный сульфат диссоциирует и выдеет $SO_2$ (или $SO_3$) в газовую фазу. Равновесная концентрация $SO_2$ в газвой фазе тем больше, чем бо́льшая часть поверхности покрыта серой.

Реакция окисления $NH_3$ на кобальтовом катализаторе протекает во ешней диффузионной области [1]. Это означает, что реакция происходит наружной поверхности таблеток, проникая в глубь ее лишь на расстояе порядка диаметра пор. В опытах по отравлению серой, описанных ше, внешняя диффузия аммиака по-прежнему сохраняла роль лимирующей стадии процесса. Это доказывается наличием устойчивого тепло-

вого баланса катализатора при подаче холодной воздушно-аммиачно смеси и отсутствием проскока аммиака за катализатором при отравлени Отравление проявлялось только в изменении селективности действия ка тализатора, т. е. в увеличении выхода $N_2$ за счет уменьшения выхода NC Падение общей каталитической активности при отравлении может быт обнаружено путем определения предельных нагрузок. Опыты показал что отравленный катализатор «гаснет» при меньших скоростях воздушн аммиачной смеси, чем неотравленный [1].

Для теории действия каталитических ядов представляет интерес во рос о степени покрытия поверхности катализатора серой, приводяще к отравлению. Эта величина не может быть получена непосредственно и опытных данных, так как установлено, что сера распределяется по та летке неравномерно. Поскольку реакция протекает у наружной повер ности, нужно найти концентрацию серы у наружной поверхности табл ток; эта величина должна быть больше не только средней концентраци серы в таблетках, но и средней концентрации в наружном слое конечн толщины, которая была найдена в опытах. При решении этой задачи буде исходить из следующих положений.

Поглощение серы поверхностью таблеток происходит весьма быстро; н пример, в опыте 14 (табл. 3) за 45 мин. из 190 *мкг* серы в газовой фазе н катализаторе задержалось 168 *мкг*. При этом время соприкосновения га с катализатором составляло около 0,01 сек. Можно предполагать, ч в начальном периоде скорость поглощения серы катализатором опред ляется скоростью диффузии $H_2S$ (или $SO_2$) к наружной поверхности табл ток, которая происходит не намного медленнее, чем диффузия аммиак В дальнейшем между серой в наружном слое таблеток и в газовой фа устанавливается равновесие. Рост количества поглощенной серы, пр должающийся в течение ряда часов, должен быть приписан диффузии се в глубь таблеток, по-видимому, вдоль поверхности пор.

В самых первых по ходу газа таблетках, которые использовались д определения концентрации серы в наружном слое, задерживается ли небольшая часть серы, содержащейся в газовой смеси. Например, в опы 11 за 6 час. задержалось в первых пяти таблетках 4% от общего кол чества пропущенной серы (см. табл. 3 и 4). Это позволяет считать, ч в поверхностном слое первых по ходу газа таблеток мы имеем постоянну концентрацию серы (равновесную по отношению к газовой фазе).

Задача о диффузии в тело цилиндрической формы имеет весьма сло ное решение. В нашем случае задача значительно упрощается благода тому, что диффузия не проникает на большую глубину, Действительн опытные данные показывают, что при времени отравления порядка 5 6 час. сера в катализаторе содержится в основном в поверхностном сл толщина которого составляет приблизительно 0,1 от радиуса таблетки.

В тех случаях, когда диффузия проникает на небольшое расстояние поверхности, независимо от формы тела, для приближенного расчета мож ограничиться рассмотрением одномерной задачи диффузии в слое бес нечно большой глубины. Соответствующее дифференциальное урав ние, при условии постоянства концентрации диффундирующего вещест на поверхности, имеет следующее решение [5]:

$$c = c_0[1 - \Phi(u)];$$

$$u = \frac{x}{\sqrt{4Dt}};$$

$$\Phi(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^u e^{-u^2}du,$$

где $c$ — концентрация диффундирующего вещества, $x$ — расстояние поверхности, $c_0$ — значение $c$ при $x = 0$, $t$ — время, $D$ — коэффицие

иффузии. Содержание серы в слое толщиной $x$ к моменту времени $t$ $S(x, t)$, можно вычислить следующим образом:

$$S(x, t) = a\int_0^x c\,dx = ac_0x\left[1 - \Phi(u) - \frac{e^{-u^2}}{u\sqrt{\pi}}\right], \qquad (4)$$

десь $a$ — внешняя поверхность таблетки. Общее содержание серы в аблетке можно определить как значение $S(x, t)$ при $x \to \infty$. Из уравнения (4) следует, что

$$S(\infty, t) = ac_0\sqrt{\frac{4Dt}{\pi}}. \qquad (5)$$

Отношение $m$ содержания серы в слое толщиной $x$ и во всей таблетке можно вычислить из уравнения:

$$m = \frac{S(x, t)}{S(\infty, t)} = u\sqrt{\pi}\,[1 - \Phi(u)] - [e^{-u^2} - 1]. \qquad (6)$$

Средняя концентрация серы в слое толщиной $x$:

$$\overline{c(x, t)} = \frac{S(x, t)}{ax} = c_0\left[1 - \Phi(u) - \frac{e^{-u^2} - 1}{u\sqrt{\pi}}\right]. \qquad (7)$$

Отсюда

$$\frac{\overline{c(x, t)}}{c_0} = 1 - \Phi(u) - \frac{e^{-u^2} - 1}{u\sqrt{\pi}}. \qquad (8)$$

Правильность принятых при расчете предположений можно проверить следующим образом. Из уравнения (5) следует, что общее количество серы в таблетках верхнего слоя катализатора должно быть пропорционально $\sqrt{t}$. В табл. 3 приведены результаты опытов 13 и 14, проведенных в течение 45 и 540 мин., причем все остальные условия были одинаковы. Из таблицы видно, что количество серы, поглощенной в первом по ходу газа слое, в опыте 14 больше, чем в опыте 13, в 3,8 раза. Соответствующее отношение корней квадратных из времени равно 3,5. Таким образом уравнение (5) выполняется.

Из опытных данных, приведенных в табл. 4, непосредственно получаем величины $m$ (табл. 5). Подставляя в уравнение (6) эти значения $m$, находим (подбором) значение $u$, удовлетворяющее этому уравнению [численные величины $\Phi(u)$ имеются в справочниках]. Используя опытные значения $c(x, t)$, приведенные в табл. 4 и вычисленные значения $u$, при помощи уравнения (8) определяем $c_0$. Полученные таким путем величины приведены в табл. 5.

Таблица 5

| № опыта | Образец катализатора | $m$ | $x$, см | $u$ | $c_0$, мкг/г | Степень покрытия поверхности серой | $D \cdot 10^8$, см²/сек |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 | № 1 | 0,695 | 0,0280 | 0,57 | 28,2 | 0,11 | 3,3 |
| 10 | № 1 | 0,595 | 0,0220 | 0,45 | 35,4 | 0,14 | 3,3 |
| 11 | № 1 | 0,560 | 0,0220 | 0,41 | 54,8 | 0,22 | 3,3 |
| 7 | № 2 | 0,725 | 0,0216 | 0,60 | 10,3 | 0,08 | 0,9 |

Примем, что сера на катализаторе содержится в виде $SO_4^{2-}$. Тогда из значения плотности $CoSO_4$, равной 3,71, считая в первом приближении, что объем, занимаемый молекулой $CoSO_4$, имеет форму куба, находим, что площадь, занимаемая одним атомом серы, равна $1{,}7 \cdot 10^{-15}$ $см^2$. На основе

этого было вычислено покрытие поверхности катализатора серой в различных опытах. Соответствующие величины приведены в табл. 5. Ввиду приближенности расчета величины площади поверхности, приходящейся на один атом серы, эти величины могут отличаться от истинных примерно в два раза.

В опытах 7 и 12 отравление не было заметно, в опыте 10 выход NO уменьшился на 2,3%, в опыте 11 на 5,6% (см. табл. 3). Заметное отравление имеет место, следовательно, при покрытии около 0,1 поверхности.

Вычисленные по уравнению (2) значения эффективных коэффициентов диффузии в различных опытах даны в табл. 5. По порядку величины они близки к найденным для диффузии газов в металлах [6]. Коэффициент диффузии для образца с поверхностью 0,4 $м^2/г$ меньше, чем для образца с поверхностью 0,8 $м^2/г$. Это согласуется с предположением, что диффузия происходит вдоль поверхности пор.

Из уравнения (5) видно, что общее количество серы, поглощенное таблеткой, должно быть пропорционально $\sqrt{D}$. Из опытных данных (см. табл. 3, опыты 8 и 11) следует, что при прочих равных условиях количество серы, поглощенное таблетками катализатора № 1, превышает соответствующее количество для таблеток катализатора № 2 в 1,8 раза. Этот результат находится в согласии с тем, что коэффициент диффузии серы в образце № 1 превышает в три раза коэффициент диффузии серы в образце № 2.

## Выводы

1. Изучено отравление серой кобальтового катализатора окисления аммиака. Опыты проводились в проточной системе при атмосферном давлении, в условиях, близких к условиям работы промышленных аппаратов. Сера вводилась в виде сероводорода, меченного $S^{35}$.

2. Реакция на отравленном катализаторе протекает во внешней диффузионной области, поэтому отравление проявляется только в изменении селективности действия катализатора.

3. Отравление серой обратимо. Заметное снижение выхода наблюдается при концентрациях серы в газовой смеси от 0,04—0,05 $мг/м^3$.

4. Содержание серы в таблетках растет пропорционально квадратному корню из времени. Это показывает, что скорость поглощения серы определяется скоростью ее диффузии в глубь таблеток.

5. Заметное снижение выхода NO происходит при покрытии серой около 0,1 наружной поверхности катализатора.

6. Эффективный коэффициент диффузии серы в таблетках $Co_3O_4$ с удельной поверхностью 0,8 $м^2/г$ равен $3 \cdot 10^{-8}$ $см^2 сек^{-1}$.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
30. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Темкин, Н. М. Морозов, В. М. Пыжев, Л. О. Апельбаум, Л. И. Лукьянова, В. А. Демидкин, Сб. «Проблемы физической химии», № 2, стр. 14, Госхимиздат, М., 1959.
2. Попович, Контроль производства азотной кислоты, нитратов и аммиачных солей, ОНТИ, 1934.
3. Ю. И. Булатникова, Л. О. Апельбаум, М. И. Темкин, Ж. физ химии, 32, 2717, 1958.
4. J. B. Niederl, Industr. and Eng., Chem., Analyt. Ed., 12, 428, 1940.
5. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИИЛ, М., 1948, стр. 23.
6. См. [5], стр. 243.

# RADIOCHEMICAL STUDY OF THE SULFUR POISONING OF AMMONIA-OXIDATION COBALT CATALYSTS

*L. O. Apel'baum*, *Yu. I. Berezina* and *M. I. Temkin (Moscow)*

S u m m a r y

A study has been made of the poisoning of an ammonia, oxidation cobalt catalyst. periments made in a flow system at atmospheric pressure and under conditions proaching those in industrial reactors. Sulfur was added in the form of hydrogen sul- e labelled with $S^{35}$. The reaction on a poisoned catalyst proceeds in the external dif- ion region; hence the poisoning is manifested only in a change in the selectivity of the alyst. The sulfur poisoning is reversible. A noticeable fall in yield is observed at sulfur centrations in the gas mixture of 0.04—0.05 mg/$m^3$. The sulfur content of the catalyst lets is proportional to the square root of time. This shows that the rate of absorp- n of sulfur is determined by the rate of its diffusion in the bulk of the pellet. A noti- ble decrease in the yield of NO occurs when the sulfur covers about 0.1 of the catalyst face. The effective diffusion coefficient of sulfur in $Co_3O_4$ pellets with specific surface a of 0.8 $m^2$/g is $3.10^{-8}$ $cm^2.sec^{-1}$.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 1

# ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА ГЕРМАНИЕВОМ КАТОДЕ

*Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик*

Согласно Браттейну и Гаррету [1], реакция электрохимического вы деления водорода на германии *p*-типа протекает с потреблением неоснов ных носителей тока — электронов. Поэтому на поляризационных кривы должен наблюдаться ток насыщения, связанный с диффузией электроно из глубины полупроводника к его поверхности. Экспериментальные про верки этого предположения дали противоречивые результаты.

Браттейн и Гаррет обнаружили катодный ток насыщения для гер мания *p*-типа в 0,1 *N* КОН. Однако он был ограничен временными эффек тами и менее резко выражен по сравнению с предельным током диффузи дырок для процесса анодного растворения германия *n*-типа.

В противоположность Браттейну и Гаррету авторы настоящей рабо ты не наблюдали какого-либо различия в ходе поляризационных кривы ($\eta$ — lg *I*), снятых на германии *p*- и *n*-типа в интервале плотностей ток $10^{-5}$—$10^{-1}$ А/*см*$^2$ после длительной предварительной поляризации [2

Флинн [3] также не обнаружил тока насыщения для германиевог катода *p*-типа в 1,35 *N* КОН. Он полагал, что наводораживание электрод в процессе электрохимической реакции и связанное с этим возрастани скорости поверхностной рекомбинации мешает появлению на поляризацион ных кривых четко выраженного предельного тока диффузии электронов

С целью дальнейшего изучения этого явления нами был использова метод быстрого снятия кривых потенциал — ток, позволяющий произво дить поляризационные измерения в условиях незначительного наводо раживания электрода.

## Экспериментальная часть

В проведенных опытах напряжение на электролизер подавалось от спе циального генератора пилообразных импульсов, позволяющего изменят период подачи напряжения с 30 до $10^{-4}$ сек. Запуск генератора пилообраз ных колебаний и генератора развертки осциллографа ЭНО-1 производил ся синхронно. Изображение кривых $\eta$ — I фотографировалось непосред ственно с экрана осциллографа ЭНО-1.

Потенциал германиевого электрода измерялся в 0,1 *N* HCl в интер вале плотностей тока $10^{-3}$÷$3\cdot10^{-2}$ А/*см*$^2$ при 20° против водородного элек трода в том же растворе (рис. 1). Кривая *1* соответствует германию *n*-ти па, кривая *2* — *p*-типа. Время снятия кривых — 3 сек. Перед измерение потенциала германиевый катод протравливался в травителе типа СР- и не подвергался предварительной поляризации. Идентичные кривы были получены при уменьшении скорости снятия до 0,03 сек.

Как видно из рис. 1, при потенциалах более отрицательных, чем - 0,6 V, кривые $\eta$ — *I* для германиевого катода *p*- и *n*-типа не совпадают При $I = 3\cdot10^{-2}$ А/*см*$^2$ поляризация электрода *p*-типа возрастает на 0,3 по сравнению с германием *n*-типа.

При медленном методе снятия кривых [2], т. е. при измерении поте циала после предварительной катодной поляризации электрода до по стоянного потенциала, не наблюдалось расхождения кривых для *p* и *n*

ипа германия (кривая *3*). Интересно отметить, что в этом случае значе-ие перенапряжения водорода на обоих типах германия практически овпадает с данными кривой *1*, т. е. с поляризацией германия *n*-типа.

Если увеличить время снятия кривых *1* и *2* (рис. 1) с 3 до 15 сек., кривая *2* будет приближаться к кривой *1*.

Таким образом различие в кинетике процесса электролитического ыделения водорода на германии *p*- и *n*-типа проявляется при плотно-тях тока выше $3 \cdot 10^{-3}$ А/*см*$^2$ только в начальный, очень короткий период ремени. Расхождение кривых *1* и *2* очень невелико, и, по нашему мнению, е может быть связано с затруднением в диффузии электронов из глубины поверхности германия *p*-типа. На кривой *2* нет ясно выраженного тока асыщения, так отчетливо заметного для роцесса анодного растворения германия -типа [4]. Поэтому наблюдаемое явление ожно связать только с наводораживани-й поверхности германиевого катода в роцессе электролиза.

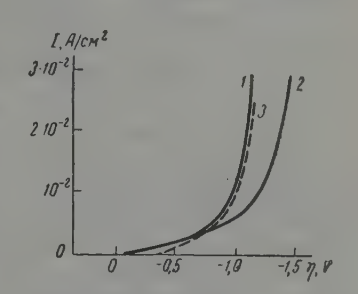



Рис. 1. Кривые $\eta - I$, снятые на германиевом катоде быстрым методом

Адсорбция водорода на поверхности ермания, по-видимому, имеет характер емосорбции [5] и, по данным Эллиса [6], едет к резкому увеличению поверхност-ой рекомбинации.

Потенциал нулевого заряда [7] герма-ия близок к —0,6 V. Поэтому при $> 3 \cdot 10^{-3}$ А/*см*$^2$ поверхность германиево-катода имеет отрицательный заряд. Это оответствует изгибу зон на поверхности олупроводника вниз. Для германиевого катода *p*-типа такой изгиб зон риводит к некоторому уменьшению поверхностной концентрации дырок , следовательно, увеличению сопротивления поверхностного слоя. По-еднее обстоятельство вызывает появление дополнительного скачка по-енциала в слое вблизи границы с электролитом, который включается в змеряемую величину потенциала. На германии *n*-типа, как легко видеть, акое искривление зон не ведет к обеднению поверхностного слоя основ-ыми носителями тока.

Адсорбция водорода на германии увеличивает число центров реком-инации и генерации носителей тока. Генерация носителей тока на вновь бразованных из-за выделения водорода примесных уровнях увеличивает роводимость поверхностного слоя полупроводника и тем самым ликви-ирует дополнительный скачок потенциала, наблюдаемый для ненаводо-аживаемой поверхности германия *p*-типа. Кроме того, генерация нерав-овесных носителей тока возможна также из-за появления деффектов кри-таллической решетки при внедрении в нее водорода.

Предельный ток диффузии электронов германия *p*-типа не наблюдается в случае других восстановительных реакций. На рис. 2 показаны $\varphi - I$ ривые для раствора 0,1 *N* HCl + 0,1 *N* $(NH_4)_2S_2O_8$, снятые за 3 сек. а германии *n*- (кривая *1*) и *p*- (кривая *2*) типа, кривая *3* соответствует роцессу выделения водорода в 0,1*N* HCl на германии *n*-типа. Кривые и *2* имеют общий предельный ток, связанный с диффузией персульфат-она к катоду, и несколько расходятся в области, отвечающей реакции вы-еления водорода. Кривая *2* не имеет предельного тока диффузии электро-ов. Это опровергает мнение Флинна [3] о том, что отсутствие предельного ока диффузии является характерной особенностью лишь реакции выде-ения водорода.

Таким образом полученные экспериментальные данные не позволяют делать вывод о существовании тока насыщения электронов для процес-а выделения водорода на германии *p*-типа. Следует отметить, что при очень ысоких плотностях тока (больше $10^{-1}$ А/*см*$^2$) на кривых зависимости пере-

напряжения водорода от логарифма плотности тока наблюдается аномал
ное возрастание потенциала, практически одинаковое как для германи
*p*-, так и *n*-типа (рис. 3, кривые *1* и *2*). Такого изгиба кривых не набл
дается на электроде из поликристаллического вырожденного германи
с $\rho < 0{,}001\ \Omega$ *см*, который фактически не обладает свойствами полупр
водника (кривая *3*). Это указывает на то, что резкий рост потенциала п
плотностях тока $> 10^{-1}$ А/*см*$^2$ связан со специфическими полупрово

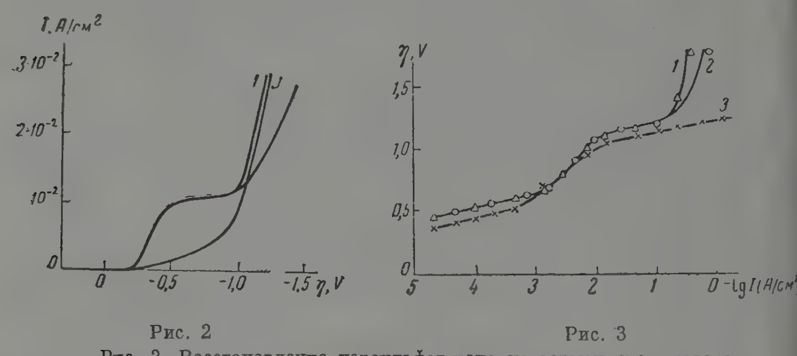



Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Восстановление персульфат-иона на германиевом катоде

Рис. 3. Кривые $\eta$ — $\lg I$, снятые на германиевом катоде с предварительной поля
зацией электрода

никовыми свойствами электрода. Аналогичный изгиб кривых $\eta$ — l
наблюдается для процесса выделения водорода на кремнии при бол
низких плотностях тока [8].

При токе меньше $10^{-1}$ А/*см*$^2$ зависимости $\eta$ — $\lg I$ для поликриста
лического германия и монокристалла *p*- и *n*-типа близки. Небольшое сн
жение перенапряжения на поликристаллическом германии может бы
связано с облегчением выделения водорода на ребрах и гранях отдельн
кристаллов.

## Выводы

1. Методом быстрых и медленных поляризационных измерений показан
что перенапряжение при выделении водорода на германиевом к
тоде *p*-типа при потенциалах более отрицательных, чем —0,6 V (поте
циал нулевого заряда германия), несколько уменьшается при наводор
живании электрода.

Высказано предположение, что это явление связано с изгибом энерг
тических зон на поверхности полупроводника из-за адсорбции и внедр
ния в кристаллическую решетку атомов водорода.

2. Найдено, что при плотностях тока выше $10^{-1}$ А/*см*$^2$ наблюдается ре
кий аномальный рост потенциала германиевого катода *p*- и *n*-типов. Т
кое явление не наблюдается на вырожденном полупроводнике, что позв
ляет объяснить его омическим падением потенциала в обедненном слое
поверхности германия и в массе полупроводника.

3. Показано, что диффузия электронов из глубины германия *p*-ти
к его поверхности не является процессом, лимитирующим скорость эле
трохимической реакции не только в случае выделения водорода, но и
случае восстановления персульфат-иона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Brattain, C. Garrett, Bell system Techn. J., 34, 129, 1955.
2. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 32, 1957, 1958.
3. J. Flynn, J. Electrochem., 105, 715, 1958.
4. D. Turner, J. Electrochem. Soc., 103, 252, 1956. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 32, 413, 1958.
5. J. Law, J. Phys. Chem., 59, 543, 1955.
6. S. Ellis, J. Appl. Phys. 28, 1262, 1957.
7. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 33, 441, 1959.
8. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Докл. АН СССР, 124, 609, 1959.

---

## HYDROGEN EVOLUTION ON A GERMANIUM CATHODE

***E. A. Efimov*** **and** ***I. G. Erusalimchik*** *(Moscow)*

Summary

The use of the method of rapid polarization measurements disclosed the phenomenon of the fall in hydrogen overvoltage on the p — type of germanium at potentials below — 0.6 V, associated with a bending of the energy zones on the surface during adsorption and inclusion of hydrogen in the crystal lattice. The ohmic fall in potential in the impoverished layer on the germanium surface becomes especially noticeable at current densities above $10^{-1}$ a/cm$^2$. A study of the reduction of persulfate on a p - type germanium cathode showed that the diffusion of electrons from the depth of the semiconductor to its surface is not the rate limiting process of the electrochemical reaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 12

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ВЗАИМНЫХ ПЕРЕХОДОВ МОНОКЛИННОЙ И КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИЙ ЧЕТЫРЕХБРОМИСТОГО УГЛЕРОДА

*Г. В. Сакович*

Известно, что скорость полиморфных переходов как в прямом, так и в обратном направлениях, вблизи температур перехода $T_п$ становится очень малой. С количественной стороны температурная зависимость скорости таких процессов не описывается уравнением Аррениуса [1].

Не дает удовлетворительных результатов и применение к этим процессам уравнений, полученных на основании развития представлений теории испарения и конденсации, которые были предложены в последнее время Хартшорном [2].

Ранее нами [3] на примере полиморфных переходов нитрата аммония была показана по данным работ Б. В. Ерофеева и Н. И. Мицкевича [4—7] удовлетворительная применимость для описания температурной зависимости скорости прямых и обратных переходов уравнений:

$$k = B_1 e^{-E_1/R(T-T_п)} \tag{1}$$

$$k = B_2 e^{-E_2/R(T_п-T)} \tag{2}$$

соответственно.

Представляло интерес исследовать применимость данных уравнений для описания температурной зависимости скорости полиморфных переходов других веществ.

В качестве объекта для исследования был выбран четырехбромистый углерод. Выбор данного соединения в качестве объекта исследования был определен также желанием опробировать уравнения (1) и (2) для расчета температуры перехода, поскольку в литературе приведены несовпадающие данные относительно этой величины (46,1; 46,2; 46,6; 46,9 и 46,91° С [8]).

## Экспериментальная часть

Для проведения опытов нами было использовано готовое соединение. Перед употреблением четырехбромистый углерод был очищен возгонкой в присутствии активированного угля и нагревании на водяной бане. При таких температурных условиях исключено термическое разложение $CBr_4$ [9]. Изучение кинетики переходов проводили дилатометрическим методом. Навеска четырехбромистого углерода (5,84 *г*) помещалась в расширенную часть дилатометра, которая имела развитую поверхность для улучшения условий теплообмена. В качестве дилатометрической жидкости нами использовалась вода. При диаметре капилляра, равном 2,08 *мм*, максимальное изменение положения мениска воды в капилляре, вследствие прошедшего превращения, составляло 35,5 *мм*.

При разработке методики проведения опытов мы учли имеющиеся в литературе [4] указания на значительное влияние режима предварительной обработки образцов на скорость их последующего превращения. В случае опытов по определению скорости прямого перехода дилатометр с веществом помещался в термостат при 46°, где выдерживался в течение 30 мин. Затем он быстро переносился в рядом стоящий второй термостат, температура которого соответствовала температуре опыта. Температура термостата в течение опыта поддерживалась постоянной с точностью ±0,05°.

После того как завершался опыт по прямому переходу, о чем судили по прекращению изменения положения мениска воды в капилляре в течение 0,5—2 час в зависимо-

от температуры опыта, дилатометр переносился в первый термостат, который нагревался от температуры опыта до 70° на протяжении 1,5 часа. После этого нагрев термостата прекращался. Термостат вместе с дилатометром медленно охлаждался до 48°. Обычно для этого было достаточно 3—4 час. Дилатометр переносился во второй термостат, имеющий температуру опыта ниже температуры перехода, и изучался обратный процесс. Нами были определены коэффициент и скорость термического расширения содержимого в дилатометре в области температур как выше, так и ниже температуры перехода. Эти данные в дальнейшем были использованы для внесения необходимых поправок в результаты опытов.

На рис. 1 и 2 представлены кривые полного превращения как прямого, так и обратного переходов при разных температурах. Как можно видеть,

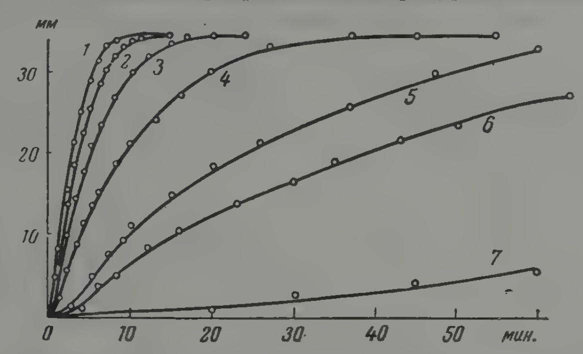



Рис. 1. Зависимость количества моноклинной модификации $CBr_4$ (в миллиметрах шкалы дилатометра), превратившегося в кубическую модификацию, от времени при температурах: *1*—49,2; *2*—48,7; *3*—48,2; *4*—47,7; *5*—47,4; *6*—47,3; *7*—47,2° C

кривые превращения имеют S-образный вид, указывающий на неодновременное вступление в реакцию всего исходного вещества. Последнее возможно связать с локализацией процесса на межфазовой поверхности и раз-

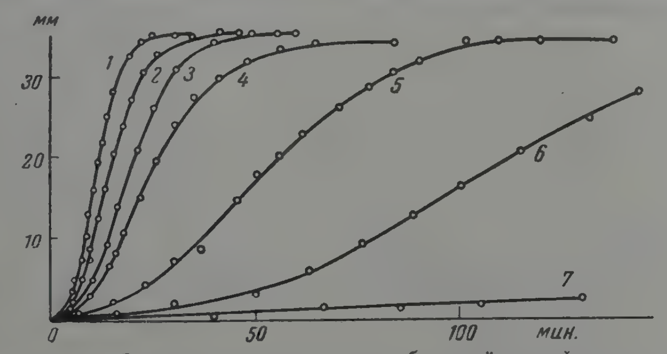



Рис. 2. Зависимость количества кубической модификации $CBr_4$ (в миллиметрах шкалы дилатометра), превратившегося в моноклинную модификацию, от времени при температурах: *1*—45,7; *2*—45,95; *3*—46,1; *4*—46,2; *5*—46,4; *6*—46,5; *7*—46,6° C.

витием ее во времени. В случае обратного перехода такой характер превращения кубической модификации в моноклинную подтверждается прямыми микроскопическими наблюдениями [8].

Обращает на себя внимание более выраженный S-образный характер кривых полного превращения в случае обратных переходов по сравнению с кривыми полного превращения в случае прямых переходов. Про-

цесс обратного перехода экзотермичен [9]. В связи с этим он проявля определенную аналогию с процессами термического разложения энд термических соединений. Выделяющееся тепло, как показал Хартшо [8], определяет дендритный рост новой, моноклинной фазы, что, в сво очередь, обусловливает высокий темп развития межфазовой поверхност где локализован процесс. Возможно, что выделяющееся тепло вызыва и нелинейный рост реакционных ядер и связанное с этим также высок развитие реакционной зоны.

Из приведенных данных можно видеть, что на скорость полиморфны превращений существенное влияние оказывает температура, причем пр рост скорости зависит не от абсолютной температуры, а от изменения те пературы относительно температ ры перехода. Так, изменение те пературы на десятые доли граду относительно температуры перех

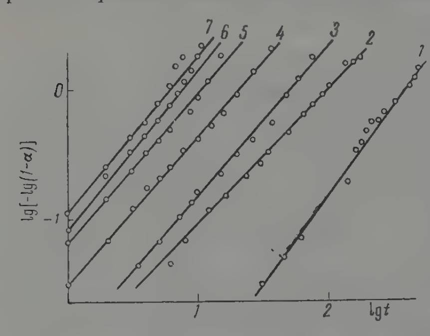



Рис. 3. Зависимость lg [—lg(1—α)] логарифма времени для переходов ноклинной модификации $CBr_4$ в ку ческую модификацию. Нумерация со ветствует рис. 1

да приводит к значительному изменению скорости как прямого, так обратного превращения. Область температур, в которой скорость превр щения может быть измерена, ограничена 2—3° как в большую, так и в меньшую сторону от температуры перехода. Это обусловлено большим значением температурного коэффициента скорости, что является характерной особенностью процессов полиморфных переходов многих веществ.

Для количественной оценки влияния температуры на скорость

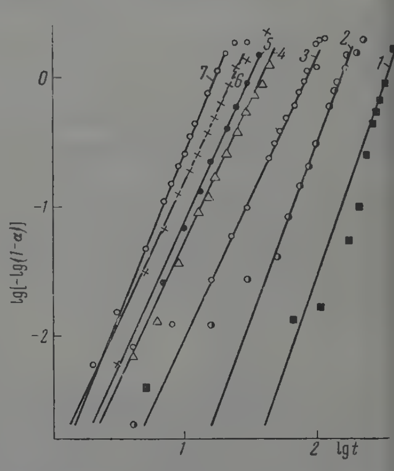



Рис. 4. Зависимость lg [—lg (1—α)] от логарифма времени для переходов кубической модификации $CBr_4$ в моноклинную модификацию. Нумерация соответствует рис. 2.

превращений были рассчитаны значения констант скорости. Кинетическ анализ мы проводили при помощи уравнения

$$\alpha = 1 - e^{-bt^n},$$

где $\alpha$ — доля прореагировавшего вещества за время $t$, $b$ и $n$ — посто ные.

На рис. 3 и 4 приведены графики зависимости доли прореагиров шего вещества от времени в координатах lg [— lg(1— α)]—lg$t$. Прямо нейный характер зависимости доли прореагировавшего вещества от в мени в указанных координатах служит критерием применимости ур нения (3) в дважды прологарифмированном виде. В нашем случае ур

ение (3) описывало процессы полиморфных переходов не менее чем на 90%.

Расчет значений констант скорости реакций первого порядка произво-цили по соотношению [10]:

$$k = nb^{1/n}. \tag{4}$$

Полученные кинетические данные представлены в табл. 1 и 2.

Отмеченное выше различие в характере кривых полного превращения ля прямого и обратного переходов нашло свое отражение в значениях оказателя $n$. В случае прямых переходов параметр $n$ имеет зачения, при-лизительно равные единице, а в случае обратных переходов — несколько ольшие двух. Большие значения показателя $n$ в случае обратных перехо-

Таблица 1

**инетические данные по превращению моноклинной модификации $CBr_4$ в кубическую модификацию**

(прямой переход)

| $t_{оп}$, °С | $n$ | lg $b$ | $k$ |
|---|---|---|---|
| 49,2 | 1,20 | —0,59 | 0,379 |
| 48,7 | 1,23 | —0,71 | 0,323 |
| 48,2 | 1,15 | —0,81 | 0,229 |
| 47,7 | 1,14 | —1,15 | 0,112 |
| 47,4 | 1,14 | —1,61 | 0,042 |
| 47,3 | 1,03 | —1,70 | 0,024 |
| 47,2 | 1,40 | —3,25 | 0,007 |

Таблица 2

**Кинетические данные по превращению кубической модификации $CBr_4$ в моноклинную модификацию**

(обратный переход)

| $t_{оп}$, °С | $n$ | lg $b$ | $k$ |
|---|---|---|---|
| 45,7 | 2,44 | —2,69 | 0,155 |
| 45,95 | 2,14 | —2,60 | 0,132 |
| 46,1 | 2,20 | —2,97 | 0,098 |
| 46,2 | 2,15 | —3,08 | 0,079 |
| 46,4 | 2,15 | —3,81 | 0,036 |
| 46,5 | 2,70 | —5,58 | 0,023 |
| 46,6 | 2,86 | —7,16 | 0,009 |

дов подтверждают высказанные ранее соображения относительно повы-шенной локализации процесса превращения кубической модификации в моноклинную модификацию.

Обращает на себя внимание хорошее постоянство значений $n$ для каж-дого из видов переходов, независимо от температуры опыта. Это может слу-жить признаком того, что изменение температурных условий не влияет на механизм превращений.

На рис. 5 приведены графики зави-симости lg$k$ от $1/T$ как для прямого, так и обратного переходов. Нелинейная зависимость константы скорости от тем-пературы в рассматриваемых координа-

Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости: *1* — прямого и *2* — обратного переходов $CBr_4$

тах указывает на неприменимость уравнения Аррениуса. Предполагая наличие для процессов прямого перехода температуры начала, совпадаю-щей с температурой полиморфного превращения, мы рассчитывали та-ковую по уравнению

$$T_{п} = \frac{(T_2 - T_1)\, T_3 \lg \frac{k_3}{k_1} - (T_3 - T_1)\, T_2 \lg \frac{k_2}{k}}{(T_2 - T_1) \lg \frac{k_2}{k_1} - (T_3 - T_1) \lg \frac{k_2}{k_1}}. \tag{5}$$

В качестве температур $T_1$, $T_2$ и $T_3$ и соответствующих им значений кон-стант скорости нами были взяты три произвольные температуры в порядке их возрастания и отвечающие им значения констант скорости на кривой *1*

(рис. 5). В результате проведенного расчета для $T_п$ было получено значение, равное 320,1° K или 46,9°C.

На рис. 6 приведен график зависимости $\lg k$ от $1/T - 320{,}1°$ (линия *1*). Как можно видеть, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, что указывает на применимость уравнения (1) для описания температурной зависимости скорости перехода моноклинной модификации четырехбромистого углерода в кубическую модификацию. В то

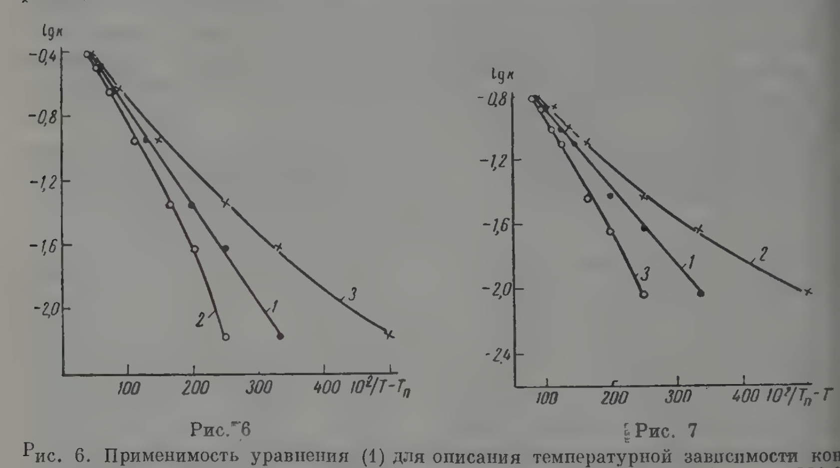



Рис. 6

Рис. 7

Рис. 6. Применимость уравнения (1) для описания температурной зависимости константы скорости прямого перехода при значениях $T_п$, равных: *1* —320,1; *2* — 320,0; *3*—320,2° K

Рис. 7. Применимость уравнения (2) для описания температурной зависимости константы скорости обратного перехода при значениях $T_п$, равных: *1* — 320,1; *2* — 320,0; *3* — 320,2°K

же время на основании применения уравнения (1) можно рассчитать с довольно высокой степенью точности значения температуры перехода. Насколько это так, можно видеть из представленных на рис. 6 графиков зависимости логарифма константы скорости от обратной разности температур, где в качестве $T_п$ взяты температуры, отличающиеся от рассчитанной на 0,1° в бо́льшую и меньшую стороны, т. е. от $1/T - 320{,}0$ (линия *2*) и от $1/T - 320{,}2°$ (линия *3*). Приведенные графики не дают линейной зависимости. Имеет место одностороннее отклонение экспериментальных точек, особенно в области низких температур. Это позволяет принять, что найденное расчетным способом значение температуры энантиотропного превращения четырехбромистого углерода отличается от истинного значения данной величины не более чем на ± 0,1°.

Определенное выше значение $T_п$ было использовано нами для оценки применимости уравнения (2). На рис. 7 представлены: график зависимости логарифма константы скорости процесса обратного перехода от $1/320{,}1° T$ и для сравнения графики зависимости логарифма константы скорости от $1/320{,}0° - T$ и $1/320{,}2° - T$. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую при значениях $T_п$, равных 320,1° K, что указывает на применимость уравнения (2) для описания температурной зависимости скорости перехода кубической модификации в моноклинную модификацию в изученной области температур.

Сравнение графиков, представленных на рис. 7, показывает, что и для описания температурной зависимости скорости обратного перехода уравнением (2) также возможно установить значение температуры энантио

ропного перехода четырехбромистого углерода. Это значение совпадает значением $T_п$, находимым из исследования кинетики прямого перехода, отличается от истинного значения температуры перехода не более чем а $\pm 0{,}1°$.

## Выводы

1. Изучена дилатометрическим методом температурная зависимость корости прямого и обратного полиморфного превращения четырехбромистого углерода вблизи температурной точки перехода.

2. Найдена хорошая применимость уравнений (1) и (2) для описания емпературной зависимости скорости прямого и обратного переходов, оответственно.

3. Показано, что данные уравнения могут быть использованы для расетов температуры полиморфного перехода на основании экспериментальых данных по температурной зависимости скорости как прямого, так и братного переходов.

Поступила
21. XI. 1958

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Першке и А. И. Попов, Ж. общ. химии, 7, 363, 1937.
2. Н. Х. Хартшорн, Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии, Сб. I, Рост кристаллов, ИИЛ, М., 1950, стр. 112.
3. Г. В. Сакович, Ж. физ. химии, 33, 636, 1959.
4. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Ж. физ. химии, 24, 1235, 1950.
5. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Ж. физ. химии, 26, 848, 1952.
6. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Ж. физ. химии, 26, 1613, 1952.
7. Б. В. Ерофеев и Н. И. Мицкевич, Ж. физ. химии, 27, 118, 1953.
8. N. H. Hartshorne a. P. Swift, J. Chem. Soc., 3705, 1955.
9. K. J. Frederick a. J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1555, 1939.
0. Г. В. Сакович, Уч. зап. Томск. ун-та, № 26, 103, 1955.

---

## THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE MUTUAL TRANSITIONS OF MONOCLINIC AND CUBIC MODIFICATIONS OF CARBON TETRABROMIDE

***G. V. Sakovich*** *(Tomsk)*

Summary

Data have been presented on the temperature dependence of the rate of direct and everse polymorphous transitions of carbon tetrabromide obtained by a dilatometric meod. The equations $K = B_1 e^{-\frac{E_1}{R(T-T_p)}}$ and $K = B_2 e^{-\frac{E_2}{R(T_p-T)}}$ describe respective-y the temperature dependence of the direct and reverse reactions. The equations may e used for calculating the temperatures of enantiomorphous transitions from the expemental data on the temperature dependence of both the direct and reverse transitions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 № 12

# ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МОНОКРИСТАЛЛА СЕРЕБРА

*В. Н. Никулин и М. З. Цыпин*

Экспериментальные и теоретические исследования ряда авторов [1—4] показали, что значение электродного потенциала зависит от кристаллографического направления. Однако такая точка зрения не является единственной [5, 6].

Не вдаваясь в обсуждение деталей, можно утверждать, что роль и значение кристаллографической характеристики электрода в ряде случаев недостаточно ясны. Лишь дальнейшее накопление экспериментального материала позволит сделать правильную оценку влияния этого фактора в каждом конкретном случае.

Настоящая работа имеет своей целью исследовать зависимость электродного потенциала монокристалла серебра от кристаллографического направления и состава электролита.

## Экспериментальная часть

Выращивание монокристаллов серебра и подготовка электродов описаны нами ранее [7].

Измерение статических и динамических потенциалов производилось компенсационным методом при помощи высокоомного потенциометра типа ППТВ и зеркального гальванометра ГЗС-53. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный полуэлемент. Электроды, потенциал которых измерялся, имели рабочую поверхность, равную 6 $см^2$, остальная часть электрода покрывалась полимеризованным бакелитовым лаком.

Таблица 1

**Статические потенциалы**

| Электролит | Время, минуты | Потенциалы, вольты | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | индекс грани | | | литое серебро | прокатное серебро |
| | | 111 | 100 | 110 | | |
| Раствор AgCN 20 г/л KCN 30 г/л | 0,0 | —0,429 | —0,440 | —0,442 | —0,436 | —0,460 |
| | 5 | —0,436 | —0,444 | —0,446 | —0,441 | —0,461 |
| | 10 | —0,438 | —0,445 | —0,449 | —0,442 | —0,461 |
| | 15 | —0,438 | —0,443 | —0,451 | —0,443 | —0,460 |
| | 20 | —0,439 | —0,443 | —0,451 | —0,443 | —0,460 |
| | 30 | —0,439 | —0,443 | —0,452 | —0,444 | —0,461 |
| | 40 | —0,440 | —0,444 | —0,458 | —0,445 | —0,460 |
| | 50 | —0,441 | —0,445 | —0,452 | —0,446 | —0,460 |
| | 60 | —0,440 | —0,444 | —0,452 | —0,446 | —0,461 |
| Раствор $Na_2S_2O_3 \cdot 10H_2O$, 900 г/л | 0,0 | —0,144 | —0,125 | —0,146 | —0,149 | —0,120 |
| | 10 | —0,150 | —0,131 | —0,152 | —0,158 | —0,129 |
| | 15 | —0,154 | —0,136 | —0,157 | —0,159 | —0,134 |
| | 20 | —0,159 | —0,141 | —0,161 | —0,163 | —0,141 |
| | 25 | —0,163 | —0,147 | —0,165 | —0,166 | —0,150 |
| | 30 | —0,168 | —0,152 | —0,169 | —0,171 | —0,161 |
| | 40 | —0,172 | —0,161 | —0,173 | —0,175 | —0,168 |
| | 50 | —0,176 | —0,168 | —0,171 | —0,179 | —0,175 |
| | 60 | —0,179 | —0,174 | —0,180 | —0,181 | —0,17[illegible] |
| | 90 | —0,183 | —0,181 | —0,182 | —0,183 | —0,1[illegible] |

Таблица 2

**Потенциалы при анодной поляризации**

| Электролит | Плотность тока, А/дм² | Потенциалы, вольты | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | индекс грани | | | литое серебро | прокатное серебро |
| | | 111 | 100 | 110 | | |
| твор AgCN 20 г/л | 0,30 | —0,387 | —0,394 | —0,352 | —0,390 | —0,394 |
| CN 30 г/л | 0,60 | —0,341 | —0,348 | —0,261 | —0,342 | —0,336 |
| | 0,80 | —0,303 | —0,308 | —0,201 | —0,303 | —0,301 |
| | 0,90 | —0,281 | —0,290 | —0,172 | —0,280 | —0,283 |
| | 1,00 | —0,252 | —0,261 | —0,125 | —0,254 | —0,264 |
| | 1,05 | —0,234 | —0,247 | —0,102 | —0,230 | —0,258 |
| | 1,10 | —0,216 | —0,229 | —0,076 | —0,208 | —0,240 |
| | 1,15 | —0,195 | —0,209 | —0,045 | —0,182 | —0,224 |
| | 1,20 | —0,175 | —0,170 | —0,008 | —0,149 | —0,207 |
| | 1,25 | —0,157 | +0,039 | +0,270 | —0,080 | —0,207 |
| | 1,30 | +0,141 | +0,360 | +0,670 | —0,022 | —0,162 |
| твор $Na_2S_2O_3 \cdot 10H_2O$, | 0,00 | —0,144 | —0,125 | —0,146 | —0,149 | —0,120 |
| 0 г/л | 1,4 | +0,010 | +0,010 | +0,004 | +0,001 | +0,078 |
| | 2,8 | +0,055 | +0,077 | +0,046 | +0,065 | +0,144 |
| | 4,2 | +0,102 | +0,133 | +0,110 | +0,125 | +0,182 |
| | 5,6 | +0,147 | +0,152 | +0,195 | +0,180 | +0,214 |
| | 7,0 | +0,188 | +0,171 | +0,250 | +0,234 | +0,244 |
| | 8,4 | +0,226 | +0,183 | +0,237 | +0,274 | +0,273 |
| | 9,8 | +0,265 | +0,201 | +0,336 | +0,330 | +0,313 |
| | 11,2 | +0,303 | +0,227 | +0,390 | +0,372 | +0,450 |

Результаты измерений потенциалов в растворе цианидов [8] и растворе сульфата натрия приведены в табл. 1 и 2.

Статические стационарные потенциалы серебра, измеренные в других ктролитах, приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Статические потенциалы**

| Соста в электролита | Потенциал, вольты | | |
|---|---|---|---|
| | индекс грани | | |
| | 111 | 100 | 110 |
| 1 $N$ $AgNO_3$ | +0,798 | +0,796 | +0,795 |
| 0,1 $N$ KOH | +0,162 | +0,143 | +0,170 |
| 0,1 $N$ $H_2SO_4$ | +0,257 | +0,285 | +0,260 |
| Фосфатнощелочн. буфер pH = 6,9 | +0,445 | +0,310 | +0,415 |

Данные значения потенциалов отнесены к потенциалу нормального ородного электрода.

Приведенные в таблицах значения потенциалов серебра убедительно азывают, что потенциал последнего несомненно зависит от кристалрафического направления и структуры поверхности электрода.

В большей или меньшей мере разница в потенциалах для различных ней имеет место для всех электролитов, в которых производилось ерение.

Приведенные в табл. 1, 2, 3 значения потенциалов показывают, что эти личия в большей степени проявляются в условиях поляризации и неновесного состояния.

Например, в случае измерения потенциалов различных граней в расре 1$N$ $AgNO_3$, которые можно рассматривать как равновесные, эта раза достигает 2—3 mV; при поляризации электродов и измерении потенлов в других электролитах она достигает десятков и сотен милливольт.

Можно допустить, что в случае равновесных потенциалов их величин определяется плотностью упаковки — чем более плотная упаковка гран тем положительнее потенциал.

Однако в общем случае величина, знак и соотношение потенциалов гр ней различных индексов в различных электролитах будут не одинак выми.

Приведенные выше результаты показывают, что электродные поте циалы серебра определяются не только силами взаимодействия в криста лической решетке, но также и силами взаимодействия ион-атомов с мол кулами или ионами электролита. Было бы односторонне и ошибочно об яснять разницу в потенциалах различных граней монокристалла толь различием межатомных и межплоскостных расстояний. В каждом ко кретном случае параметры и упаковка различных граней, несомненн оказывают влияние на электродный потенциал, но в различных электр литах это влияние будет различным.

## Выводы

1. Электродный потенциал серебра зависит от кристаллографическо направления.

2. Величина, знак и соотношение потенциалов различных граней м нокристалла серебра зависит от природы электролита, в котором пр изводят измерение потенциала.

3. Для правильной оценки влияния кристаллографического факто в каждом конкретном случае необходимо учитывать как силы взаим действия в кристаллической решетке, так и силы взаимодействия ио атома с окружающей средой.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила 8.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА


1. Н. П. Павлов, Зап. Новороссийск. о-ва естествоиспыт. 25, 83, 1904.
2. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев и Е. В. Ржевская Ж. физ. химии, 29, 250, 1955.
3. W. S. Tragert, W. D. Robertson, J. Electrochem. Soc., 102, 86, 1955.
4. Н. С. Ахметов, Тр. Каз. химико-технологического ин-та, вып. 19—20, 1954 1955.
5. G. A. Hullett, J. Amer. Chem. Soc., 27, 49, 1905.
6. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах. Техтеор издат, Москва, 1957.
7. В. Н. Никулин, Ж. физ. химии, 33, 1360, 1959.
8. Н. П. Федотьев, С. Я. Грилехес, Электрохимическое травление, пол рование и оксидирование металлов, Машгиз, Москва — Ленинград, 1957.


---

## ELECTRODE POTENTIALS OF A SILVER MONOCRYSTAL

*V. N. Nikulin*, and *M. Z. Tsypin* (*Kazan'*)


Summary

Data have been presented on the dependence of the electrode potential of a silv monocrystal upon the crystallographic direction. It has been shown, furthermore, that t size, sign and ratio of the electrode potentials for different facets are not the same in d ferent electrolytes. On the basis of the results obtained it has been concluded that in a sessing the effect of the crystal characteristics of the electrode upon the potential accou must be taken not only of the ion — atom interaction forces in the crystal lattice but al of ion — atom interaction with the surrounding medium.


---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 12

# ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОКИСИ МАГНИЯ

*А. А. Исирикян и А. В. Киселев*

В серии наших работ произведено экспериментальное и теоретическое исследование адсорбции углеводородов на неполярном адсорбенте — графитированной саже [1—3]. Представляет интерес аналогичное исследование для полярных адсорбентов. Одним из простейших случаев является адсорбция на грани (100) простых кубических решеток, например, на окиси магния. Ее адсорбционные свойства изучались в ряде работ; в частности, [4] исследовались изотермы адсорбции паров *н*-гексана и циклогексана. Калориметрических определений теплот адсорбции углеводородов на оки-

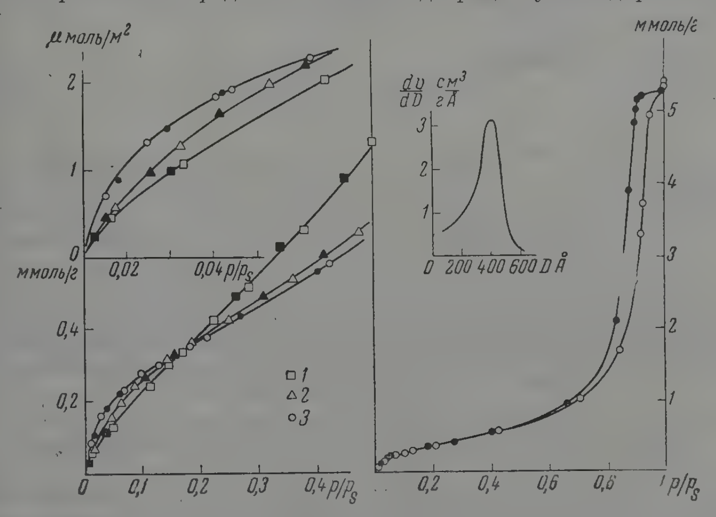



Рис. 1. Изотермы адсорбции: *1* — паров бензола; *2* — *н*-гексана, *3* — *н*-октана на окиси магния. Справа наверху — кривая распределения объема пор по их диаметру. Здесь и далее черные точки — десорбция

магния в литературе мы не нашли. В [5] исследовалась адсорбция паров *н*-бутана, *н*-гептана, бензола и других паров на различных окислах, в том числе и на окиси магния, причем для некоторых из этих систем изотермы снимались при двух температурах, что позволило авторам рассчитать изостерические теплоты и энтропию адсорбции.

В [6—8] была исследована структура ряда образцов окиси и гидроокиси магния адсорбционно-структурным и электронно-микроскопическим методами. Изотермы адсорбции паров *н*-гексана и бензола на окиси и гидроокиси магния исследовались в [9]; в [2,10—12] были сделаны теоретические расчеты энергии адсорбции этих углеводородов на окиси и гидроокиси магния. В [2] для сопоставлений с теоретическими расчетами предварительно были использованы измеренные нами теплоты адсорбции *н*-

гексана и бензола на окиси магния. В настоящей статье приводятся пол ностью и обсуждаются результаты измерений изотерм и дифференциальны теплот адсорбции паров бензола, *н*-гексана и *н*-октана на одном из образ цов окиси магния.

## Экспериментальная часть

Опыты и результаты. Характеристики углеводородов при водились в [13—15]. Однороднокрупнопористая окись магния была полу чена из крупнопористой гидроокиси магния прокаливанием в вакуум при 1000° в течение 6 час. [6] *. Определение удельной поверхности $s$ этог образца из адсорбции паров азота п БЭТ при значении площади, занимае мой молекулой азота в плотном моно слое, $\omega_0$=16,2 Å², дало 120 $м^2/г$. Адсорб ционно-калориметрические измерени производились в аппаратуре, описанно

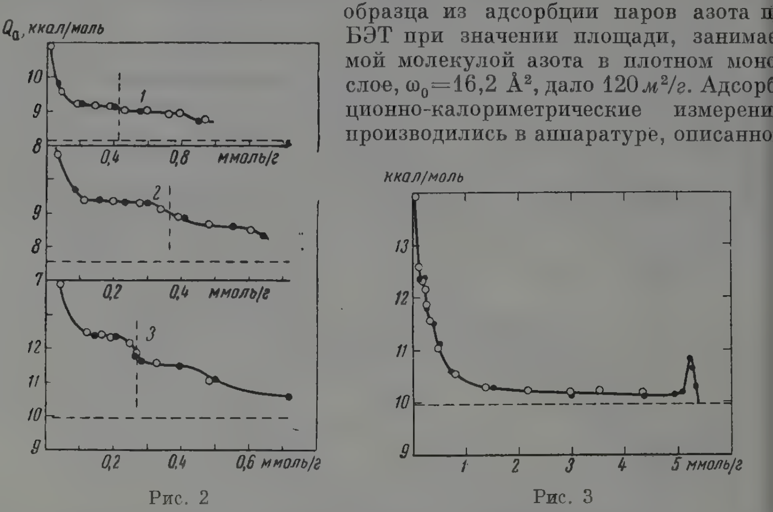



Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции: *1* — паров бензола, *2* — *н*-гексана и *3* — *н*-октана на окиси магния. Горизонтальные пунктиры — теплоты конденсации. Вертикальные пунктиры — места наиболее резкого спада теплоты адсорбции при переходе от преимущественного заполнения первого слоя к премущественному заполнению второго

Рис. 3. Полная кривая дифференциальной теплоты адсорбции пара *н*-октана на окиси магния. Горизонтальный пунктир — теплота конденсации

в [13, 14]. Результаты приведены на рис. 1—3. Адсорбция паро *н*-гексана и бензола исследовалась лишь до образования приблизитель но двух адсорбционных слоев, а адсорбция паров *н*-октана — вплот до насыщения, что позволило найти максимум теплоты десорбци вблизи насыщения и рассчитать по десорбционной ветви изотермы кри вую распределения объема пор по размерам (рис. 1).

## Обсуждение результатов

О емкости монослоя и о величине площад занимаемой молекулой адсорбата в плотно монослое. Получение абсолютных величин адсорбции (отнесенны к единице поверхности) требует точного определения удельной повер ности $s$, что в свою очередь, опирается на величину площади, занимаем адсорбированной молекулой в плотном монослое $\omega_0$. Во многих случая однако, мы еще не можем определить величины $\omega_0$ и $s$ с нужной точность

* Прокаливание этого образца при 1400° практически уже не изменяет адсорбцио ных свойств его поверхности [9].

Иетоды обработки изотерм адсорбции с использованием уравнений Лэнгмюра, БЭТ или различных их модификаций с целью получения величин емкости монослоя $a_m$ или энергетических характеристик изучаемых систем, не могут нас удовлетворить полностью, так как часто полученные такими путями величины противоречивы. Это связано, во-первых, с тем, что константы этих уравнений получают вложенный в них при выводе физический смысл (емкости плотного монослоя $a_m$ и константы равновесия $C$) только для сильной адсорбции на однородной поверхности, когда горизонтальные взаимодействия адсорбат — адсорбат по сравнению с вертикальными взаимодействиями адсорбат—адсорбент относительно малы [16], и, во-вторых, с тем, что площадь, занимаемая молекулой адсорбата

Таблица 1

**Константы уравнений БЭТ и Хюттига для изотерм адсорбции паров бензола, *н*-гексана и *н*-октана на окиси магния**

| Адсорбат | Уравнение БЭТ | | | Уравнение Хюттига | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | интервал относительных давлений пара, $p/p_s$ | емкость монослоя, $a_m$, $\frac{ммоль}{г}$ | Константа равновесия, $C$ | интервал относительных давлений пара, $p/p_s$ | емкость монослоя, $a_m$, $\frac{ммоль}{г}$ | константа равновесия, $C$ |
| ензол | 0,1—0,4 | 0,545 | 5,3 | — | — | — |
| Гексан | 0,03—0,4 | 0,39 | 14 | 0,04—0,2 | 0,435 | 12 |
| Октан | 0,1—0,4 | 0,36 | 19 | 0,04—0,12 | 0,345 | 25 |

плотном монослое, $\omega_0$, зависит от упаковки, определяемой взаимно природой силовых центров адсорбата и адсорбента, их геометрическими и энергетическими свойствами. При адсорбции на графитированных сажах практически однородной поверхностью, состоящей преимущественно из базисных граней графита, величина $\omega_0 = 16{,}2$ Å$^2$ для азота соответствует разумным значениям $\omega_0$ для плоско ориентированных молекул ряда углеводородов, в частности для бензола $\omega_0 = 40$ Å$^2$ [1]. В случае же адсорбции на силикагеле с гидратированной поверхностью, когда уравнение БЭТ формально хорошо описывает адсорбцию паров азота и бензола, величине $\omega_0 = 16{,}2$ Å$^2$ для азота соответствует для бензола $\omega_0 \approx 50$ Å$^2$ [14]. работах [5, 9] отмечено, что при адсорбции на окиси магния упаковка молекул азота определяется структурой решетки и $\omega_0$ отличается от 16,2 Å$^2$. К такому же заключению приводят результаты обработки полученных в этой работе изотерм при помощи уравнений БЭТ и Хюттига [17], приведенные в табл. 1. Правда, наш образец окиси магния, вследствие еще значительной неоднородности поверхности, не является, с точки зрения физического смысла этих уравнений, вполне благоприятным объектом для проведения таких сопоставлений, однако в указанных пределах $p/p_s$ эти уравнения формально хорошо выполняются*.

В табл. 2 сопоставлены величины $\omega_0$ для углеводородов, определенные разными методами.

Явно заниженная величина $\omega_0$ для адсорбции бензола на окиси магния вновь указывает на то, что величина $\omega_0 = 16{,}2$ Å$^2$ для адсорбции азота на окиси магния является заниженной**.

* Уравнение БЭТ выполняется при этом в более широком интервале $p/p_s$ в противоположность данным авторов [5], отметивших для систем углеводороды — окись магния лучшую выполнимость уравнения Хюттига. Это также указывает лишь на формальный характер применимости указанных уравнений и в данном случае.

** В работе [18] было установлено, что при формальном применении метода БЭТ с уменьшением константы $C$ величина $\omega_0$ не уменьшается, а возрастает: для бензола переход от адсорбции на графитированной саже к адсорбции на окиси магния связан с резким уменьшением константы $C$.

Таблица 2

**Сопоставление величин $\omega_0$ для углеводородов, определенных разными методами**

| Углеводороды | Толщина молекулы, Å | Значение $\omega_0$, Å²: из плотности жидкости и толщины молекулы | из адсорбции при определении s методом БЭТ по адсорбции пара азота при $\omega_0 = 16,2$ Å²: на графитированной саже, по БЭТ | на графитированной саже, по спаду теплот адсорбции | на окиси магния, по БЭТ | на окиси магния, по спаду теплот адсорбции | на силикагеле, по БЭТ | на силикагеле, по спаду теплот адсорбции |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Бензол | 3,7 | 40 | 40,3 | 40,1 | 36 | 46 | 49 | — |
| н-Гексан | 4,0—5,0 | 54—43 | 51,5 | 50,3 | 51 | 55 | 59 | 73 |
| н-Октан | 4,0—5,0 | 68—54 | 61,0 | 63,9 | 58 | 77 | — | — |

Для оценки $a_m$ можно пользоваться и другим методом. В случае резкого спада дифференциальной теплоты адсорбции паров (рис. 2, кривая *3*) можно принять, что до этого спада адсорбция происходит преимущественно в первом слое, а после него преимущественно во втором. Это хорошо оправдывается в случае адсорбции сильно адсорбирующихся углеводородов на поверхности графитированных саж. В этом случае место резкого спада теплоты адсорбции приблизительно соответствует емкости монослоя. Полученные отсюда величины $\omega_0$ для адсорбции на графитированной саже приведены в столбце 4; они довольно близки к полученным по БЭТ.

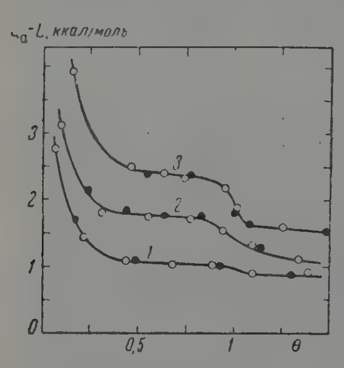



Рис. 4. Чистые теплоты адсорбции: *1* — паров бензола; *2* — н-гексана и *3* — н-октана на окиси магния в зависимости от заполнения поверхности. Емкости монослоев определены по местам вертикальных пунктиров на рис. 2

В случае адсорбции на окиси магния кривые теплот адсорбции имеют отчетливый спад, хотя и гораздо менее резко выраженный, чем в случае графитированной сажи вследствие меньшей энергии адсорбции изолированных молекул [2], что снижает верхнюю часть кривой теплоты, и наличия капиллярной конденсации в порах, что повышает нижнюю часть этой кривой [14]. Величины $\omega_0$, оцененные по местам спада теплот адсорбции отмеченным на рис. 2 вертикальными пунктирами, приведены в столбце 6. Они превышают приблизительно на 10—20% соответствующим образом определенные величины из теплот адсорбции на графитированной саже.

Нам кажется, что способ определения емкости монослоя из измерений дифференциальных теплот адсорбции заслуживает внимания, так как является совершенно независимым от предположений теории БЭТ. В предыдущих работах мы отмечали небольшие ступенеобразные спады кривых дифференциальных теплот адсорбции н-гексана и н-гептана даже на еще более слабо адсорбирующем н-алканы широкопористом силикагеле и связывали их с завершением образования первого слоя. На кривых дифференциальных теплот адсорбции углеводородов на окиси магния (рис. 2 и 4) эти ступени выражены более ярко. Особенно резкий спад теплоты адсорбции (около 0,8 ккал/моль) наблюдается в случае н-октана, менее резкий

спад (около 0,4 *ккал/моль*) для адсорбции *н*-гексана. В случае бензола этот спад едва заметен, он граничит с точностью измерения (около 0,1 *ккал/моль*). Чем резче спад теплоты, тем у́же границы перехода от преимущественной адсорбции в первом слое к преимущественной адсорбции во втором слое (рис. 4). Величины площадей молекул в плотном монослое, полученные из кривых дифференциальных теплот адсорбции (табл. 2), значительно больше тех, которые эти молекулы занимают на поверхности графита, но несколько меньше, чем на поверхности кремнезема (при формальном определении по БЭТ емкостей монослоя углеводородов и величины удельной поверхности из адсорбции азота при $\omega_0 = 16{,}2$ Å² [13, 14]).

В [19] обсуждался вопрос о несоответствии площадей, занятых молекулами в плотном монослое, вычисленных из плотности жидкости и полученных из адсорбции тех же молекул на окиси магния. Авторы предположили, что адсорбированные молекулы занимают некоторые предпочтительные положения на грани (100) кристалла окиси магния, и нашли соответствие с этим в данных своих опытов. В нашем случае дело идет об адсорбции сравнительно крупных молекул углеводородов, размеры которых во много раз превышают размеры элементов кристаллической решетки окиси магния. Естественно, на поверхности кристалла окиси магния трудно выделить площадку для «сильной» адсорбции большой молекулы с тем, чтобы не захватить и части поверхности со «слабой» адсорбцией. Поэтому крупные молекулы как бы выравнивают энергетический рельеф однородной части поверхности и адсорбируются, по-видимому, без особого предпочтения какого-либо участка поверхности [9, 10, 12], так что их расположение не должно сильно отличаться от получаемого из ван-дер-ваальсовых размеров в жидкости. Иначе обстоит дело в случае адсорбции небольших молекул, в частности, квадрупольных молекул азота на окиси магния, которые могут предпочтительно адсорбироваться в двух положениях. Атомы молекулы азота могут располагаться либо над двумя ближайшими ионами кислорода, либо над двумя ионами магния, в зависимости от преобладания либо энергии кулоновского взаимодействия свободной пары электронов молекулы азота с ионами магния (в первом положении), либо энергии дисперсионного взаимодействия (во втором положении). Как в одном, так и в другом положении молекула азота будет занимать площадь, равную около 17,7 Å², что приблизительно на 10% больше принятой нами величины при определении удельной поверхности образца по адсорбции пара азота. Если ввести соответствующую поправку в величину удельной поверхности образца (считая метод БЭТ применимым), то молекулярные площади адсорбированных углеводородов соответственно увеличатся и приблизятся к величинам площадей, занимаемым ими на графитированной саже [1, 11], оцененным из величин поверхности по азоту методом БЭТ при $\omega_0 = 16{,}2$ Å².

Стандартные величины теплоты и энтропии адсорбции. На рис. 4 приведены кривые зависимости чистых дифференциальных теплот адсорбции $Q_a - L$ от степени заполнения $\theta$, где $\theta = a/a_m$ определялись через величины $a_m$, полученные из кривых зависимости теплоты адсорбции от величины адсорбции $a$, приведенных на рис. 2. Теплоты адсорбции *н*-октана и *н*-гексана в средней части заполнения монослоя практически постоянны, и их стандартные значения (при $\theta = 0{,}5$) могут быть определены достаточно надежно, независимо от некоторой неточности в оценке $a_m$. Они хорошо согласуются с теплотой адсорбции *н*-гептана на окиси магния, полученной в [5]. Величины стандартных теплот адсорбции *н*-алканов на окиси магния удовлетворительно описываются линейной зависимостью:

$$Q^\circ = 0{,}4 + 1{,}5n \ \textit{ккал/моль},$$

где $n$ — число атомов углерода в молекуле *н*-алкана. Эта зависимость близка к вычисленной теоретически в [2, 10].

Дегидратация гидроокиси магния, так же как и дегидратация силикагеля [8, 20, 21], приводит к снижению теплоты адсорбции бензола [9]. В [22] была теоретически оценена энергия кулоновского взаимодействия гидроксильной группы с мультиполями молекулы бензола, образованными π-электронами ароматического ядра, объясняющая повышение теплоты адсорбции бензола на силикагеле с гидратированной поверхностью и на гидроокиси магния по сравнению с теплотой адсорбции его на дегидратированном силикагеле [8, 20, 21] и на дегидратированной с поверхности гидроокиси магния [9, 12] *.

На рис. 5 приведены дифференциальные энтропии адсорбции для исследованных систем (стандартное состояние — нормальная жидкость). Отмеченные пунктиром начальные участки кривых соответствуют адсорбции на резко неоднородной части поверхности окиси магния, по мере заполнения которой наблюдается рост энтропии. Дальнейшая адсорбция приводит к характерному для адсорбции на однородных поверхностях [1, 11] падению энтропии вплоть до образования первого адсорбционного слоя, вблизи завершения которого кривая проходит через минимум. При образовании второго слоя также наблюдается падение энтропии, но менее резкое.

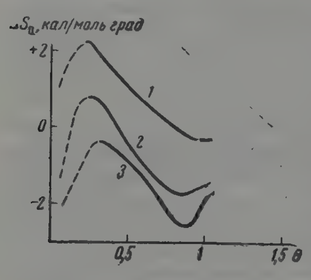



Рис. 5. Дифференциальные энтропии адсорбции: *1* — паров бензола; *2* — *н*-гексана и *3* — *н*-октана на окиси магния в зависимости от заполнения поверхности

Р а б о т а и т е п л о т а с м а ч и в а н и я. М а к с и м у м т е п л о т ы у з а в е р ш е н и я к а п и л л я р н о й к о н д е н с а ц и и. Измерения изотермы и теплоты адсорбции *н*-октана на окиси магния до насыщения позволили вычислить работу и теплоту смачивания этого крупнопористого образца, которые составили соответственно: 48,5 и 84,5 *эрг/см*². Работа и теплота смачивания силикагеля *н*-гептаном составляют 34 и 65 *эрг/см*² [13], причем для гексана были получены очень близкие величины, следовательно, они должны быть такими же и для октана. Таким образом интегральные величины работы и теплоты адсорбции *н*-алканов на окиси магния больше, чем на силикагеле, в соответствии с большей энергией взаимодействия неполярных молекул углеводородов с поверхностью окиси магния по сравнению с таковой в случае двуокиси кремния **.

Из рис. 3 видно, что в области больших $p/p_s$ получен максимум теплоты десорбции (теплота адсорбции в этом интервале заполнений не определена). Это явление подробно изучено нами для адсорбции на более тонкопористых образцах силикагелей, где оно проявляется более ярко [13, 14, 23—25]. Из рис. 6, на котором сопоставлены изотерма теплоты адсорбции и самой адсорбции, видно, однако, что и в случае весьма крупнопористой окиси магния это явление имеет те же характерные черты: максимум теплоты адсорбции (десорбции) соответствует заключительной стадии заполнения (первой стадии опорожнения) пор: резкому изменению кривизны менисков жидкости в устьях уже заполненных пор, что влечет за собой сильное сжатие (по пути адсорбции) или растяжение (при десорбции) жидкого адсорбата в порах, связанное с выделением (при адсорбции) или поглощением

---

* В [20] дегидратированный образец кремнезема содержал еще довольно значительное количество гидроксильных групп на поверхности (около 3 μ*моль/м*²), поэтому чистая теплота адсорбции бензола была близкой к чистой теплоте адсорбции гексана. Более полная дегидратация поверхности [8, 21] привела к дальнейшему снижению теплоты адсорбции бензола.

** Дегидратация поверхности силикагеля приводит даже к небольшому снижению теплоты адсорбции *н*-гексана [21].

при десорбции) тепла при незначительном изменении величины самой адсорбции. Так как такое же явление кроме силикагелей и пористой окиси магния было наблюдено и в случае тонкопористых углей [26, 27] и, наоборот, не было отмечено в случае рыхлых непористых порошков кварца [24, 25] и сажи [11], то можно с уверенностью сказать, что оно не зависит от природы твер-

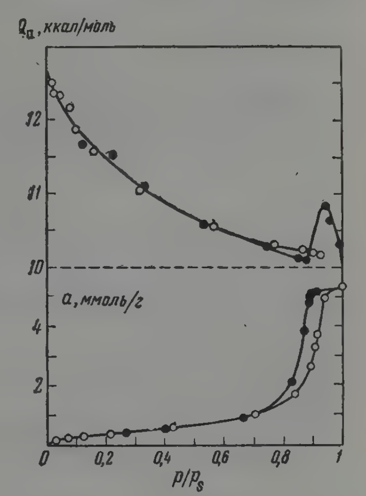



Рис. 6. Сопоставление изотерм зависимости теплоты адсорбции (вверху) и самой адсорбции (внизу) от относительного давления пара октана на крупнопористой окиси магния

дого тела, но определяется лишь размерами и распределением пор, т. е. имеет чисто капиллярноконденсационный характер.

Менее детальное исследование изотермы адсорбции в области относительных давлений 0,3—0,5 не позволило точно определить место начала гистерезиса. По-видимому, оно лежит около $p/p_s = 0{,}4$. Определение величины адсорбционной пленки $s'$ по методу капиллярной конденсации, как это было сделано в [14], дало около 110 $м^2/г$ как по теплоте, так и по работе адсорбции.

## Выводы

1. В калориметре с постоянным теплообменом измерены теплоты и изотермы адсорбции паров бензола, *н*-гексана и *н*-октана на однороднокрупнопористой окиси магния, прокаленной при 1000°.

2. Обсуждены вопросы определения удельной поверхности адсорбентов разной природы. Рассмотрена возможность оценки емкости монослоя по месту резкого спада кривой дифференциальной теплоты адсорбции, соответствующего переходу от преимущественной адсорбции в первом слое к преимущественной адсорбции во втором.

3. Определены стандартные величины теплоты и энтропии адсорбции углеводородов на окиси магния; теплоты адсорбции близки к вычисленным ранее теоретически.

4. Из опытных данных определены абсолютные величины работы и теплоты смачивания. Кривая дифференциальной теплоты десорбции в области завершения капиллярной конденсации имеет отчетливый максимум того же происхождения, что и в ранее исследованных случаях адсорбции на силикагелях и углях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила
24.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1304, 1956; 1021, 1957; 787, 1959.
2. Н. Н. Авгуль, А. А. Исирякян, А. В. Киселев, Н. А. Лыгина, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР. Отд. хим н., 1314, 1957.
3. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Н. А. Лыгина, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1196, 1959.
4. R. I. Razouk, R. S. Mikhail, J. Phys. Chem., 61, 886, 1957.
5. G. D. L. Schreiner, C. Kemball, Trans. Faraday Soc., 49, 190, 292, 1953.
6. А. В. Киселев, Н. Е. Неймарк, Д. П. Пошкус, М. А. Пионтковская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 234, 1958.
7. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 412, 1958.
8. А. В. Киселев, в Сб. The Structure and Properties of Porous Materials London, 1958, стр. 195.
9. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Коллоидн. ж., 21, 590, 633, 1959; 22, 25, 1960.
10. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Ж. физ. химии, 32, 2824, 1958.
11. A. V. Kiselev, Proc. Second Congress on Surface Activity. London, 1957, 2, p. 168, 179.
12. Д. П. Пошкус, А. В. Киселев, Ж. физ. хим., 34, 2640, 2646, 1960.
13. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 110, 1009, 1956; Ж. физ. химии, 31, 2127, 1957.
14. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Ж. физ. хим., 32, 679, 1958.
15. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Б. А. Фролов, Ж. физ. химии 33, 389, 1959.
16. А. В. Киселев, Коллоидн. ж., 20, 338, 1958; А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, В. А. Синицын, Е. В. Храпова, Коллоидн. ж., 20, 444, 1958.
17. G. F. Hüttig, Monatsch. Chem., 78, 177, 1948.
18. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии, 31, 250, 1957.
19. W. C. Walker, A. C. Zettlemoyer, J. Phys. Chem., 57, 182, 1953.
20. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 115, 343, 1957.
21. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, Сб. Получение, структура и свойства сорбентов, стр. 180, Ленинград, 1959.
22. А. В. Киселев и Д. П. Пошкус, Докл. АН СССР, 120, 834, 1958.
23. А. А. Исирикян, Сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. Изд-во АН СССР, 1958, стр. 85.
24. A. V. Kiselev, Proc. Second Congress on Surface Activity, London, 1957, 2, p. 189
25. А. А. Исирикян, А. В. Киселев. Докл. АН СССР, 119, 731, 1958.
26. R. A. Beebe, B. Millard, J. Cinarski, J. Amer. Chem. Soc., 75, 839, 1953; J. Phys. Chem., 58, 468, 1954.
27. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Г. Г. Муттик, Ж. физ. химии, 31, 1111, 1957.

---

## HEATS OF ADSORPTION OF HYDROCARBONS ON MAGNESIUM OXIDE

*A. A. Isirikyan* and *A. V. Kiselev* (*Moscow*)

Summary

The heats and isotherms of adsorption of benzene, n-hexane and n-octane vapors on uniformly wide pored magnesium oxide heated at 1000°C have been determined in a calorimeter with constant heat exchange. The problem of determining the specific surface area of adsorbents of varying nature has been discussed. The possibility of evaluating the monolayer capacity with the aid of the sharp drop in the differential heats of adsorption curve, corresponding to transition from predominately first to predominately second layer adsorption has been examined. The standard values for the heats and entropies of hydrocarbon adsorption on magnesium oxide have been determined. The heats of adsorption approached those calculated theoretically. The absolute values of the work and heat of wetting have been calculated from the experimental data. The differential heat of adsorption curve in the region of completion of capillary condensation has a distinct maximum of the same origin as that in the previously investigated cases of adsorption on porous silica gels and carbons.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIV 1960 № 12

# ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕР СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИФЕНИЛАМИНА И ЕГО НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *

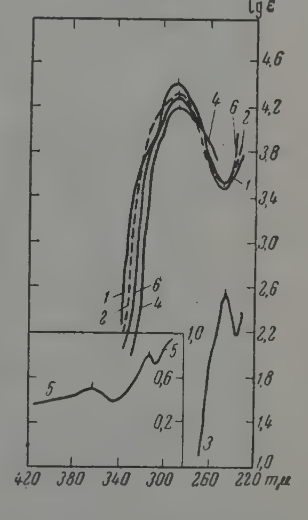
*П. М. Бугай*

Исследование спектров поглощения дифениламина, 4-оксидифенил-
ина и 4-метоксидифениламина проводилось в нейтральных [1—4], кислых
, 6] и в щелочных растворителях. Полученные результаты приведены
рис. 1—6 и в табл. 1.

Из полученных спектров поглощения видно, что дифениламин и 4-ме-ксидифениламин способны образовывать соли аммонийного типа с концен-ированными серной и фосфорной кислотами. В ледяной уксусной кислоте кие соли образуются в незначительных количествах. 4-Оксидифенил-ин в серной и уксусной кислотах почти не образует солей аммонийного па (рис. 1, 3 и 5).

Типичными полосами спектров поглощения для аммонийных солей ляются полосы, которые показаны на рис. 1_5 кривыми *3* спектров поглощения; эти кри е значительно смещаются в коротковолновую ласть и у них резко понижается интенсив-сть поглощения. Подобного явления у 4-ок-дифениламина не наблюдается (рис. 3).

Алкоголят натрия в этаноле почти не реаги-ет с дифениламином и его метоксипроизвод-м, тогда как с 4-оксидифениламином он




с. 1. Кривые спектров поглощения дифениламина, лученные в момент его растворения: *1* — в этаноле; – в петролейном эфире; *3* — в концентрированной $SO_4$; *4* — в ледяной $CH_3COOH$; *5* — в концентрированной $H_3PO_4$; *6* — в $C_2H_5OH + 2M C_2H_5ONa$

мически взаимодействует и образует, как обычно, соединения типа нолята и хиноидное производное, что подтверждают и спектры погло-ния (рис. 1. 3, 5 и данные табл. 1).

После длительного стояния (от 20 до 60 суток) сернокислые, уксусно-слые и фосфорнокислые растворы,— при доступе к этим растворам ки-рода воздуха,— дают окрашенные растворы дифениламина, 4-окси-фениламина и 4-метоксидифениламина, спектры поглощения которых являются не только в ультрафиолетовой, но и в видимой областях с. 2, 4 и 6 и данные табл. 1).

* Данная статья является частью доклада, изложенного на VIII Менделеевском зде.

Таблица 1

**Максимумы спектров поглощения производных дифениламина в различных растворителях**

| № рисунков | Вещество | Этанол, Кривая *1* |  | Петролейный эфир, Кривая *2* |  | Концентрир. $H_2SO_4$ |  | Ледяная $CH_3COOH$ |  | Концентрир. $H_3PO_4$ |  | Этанол + 2*M* алкоголят |  |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
|  |  | lg ε | λ, mμ | lg ε | λ, mμ | lg ε | λ, mμ | lg ε | λ, mμ | lg ε | λ, mμ | lg ε | λ, mμ |
| 1 | Дифениламин | 4,38 | 286 | 4,35 | 285 | 2,54 | 254 | 4,21 | 284 | 0,74<br>0,50 | 311<br>360 | 4,47 | 283 |
| 2 | Дифениламин, при длительном стоянии растворов |  |  |  |  | Кривая<br>3,03<br>2,88<br>2,10* | *2*<br>254<br>318<br>360 | Кривые<br>4,26<br>2,85*<br>1,67 | *3, 4*<br>284<br>331<br>585 | Кривая<br>0,80*<br>0,70 | *5*<br>360<br>620 |  |  |
| 3 | 4-Оксидифениламин | 3,79<br>4,20 | 244<br>282 | 4,08 | 278 | 4,26 | 285 | 4,10<br>2,90* | 280<br>330 | 1,12<br>0,96 | 365<br>700 | 3,20*<br>4,00<br>3,00 | 243<br>297<br>500 |
| 4 | 4-Оксидифениламин, при длительном стоянии растворов |  |  |  |  | Кривая<br>4,37<br>4,28<br>3,60 | *1*<br>256<br>320<br>660 | Кривые<br>3,62<br>2,90*<br>3,10<br>3,36 | *2, 3*<br>288<br>325<br>360<br>615 | Кривая<br>1,88<br>1,94 | *4*<br>385<br>740 |  |  |
| 5 | 4-Метоксидифениламин | 3,84<br>4,34 | 241<br>284 | 4,19 | 280 | 2,72 | 265 | 4,14 | 282 | 1,25* | 365 | 4,49 | 284 |
| 6 | 4-Метоксидифениламин, при длительном стоянии растворов |  |  |  |  | Кривая<br>3,50<br>3,10<br>2,49<br>2,31<br>2,29 | *1*<br>286<br>318<br>370<br>600<br>700 | Кривые<br>4,15<br>3,25*<br>2,67 | *2, 3*<br>282<br>322<br>620 | Кривая<br>1,88<br>1,97 | *4*<br>385<br>760 |  |  |

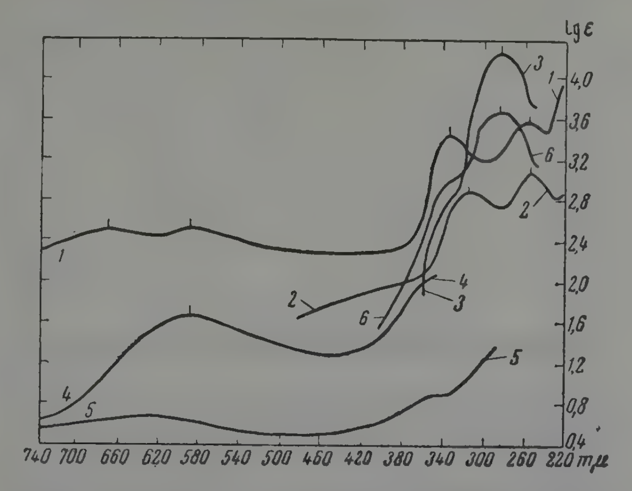



Рис. 2. Кривые спектров поглощения дифениламина, полученные при различных условиях воздействия концентрированных кислот в присутствии кислорода воздуха: *1* — сернокислый раствор нагревался 60 час. на водяной бане; *2* — сернокислый раствор снимался через 28 суток; *3* — уксуснокислый раствор снимался через 35 суток; *4* — уксуснокислый раствор снимался через 60 суток; *5* — фосфорнокислый раствор снимался через 42 суток; *6* — фосфорнокислый раствор через 42 суток разбавлен в 100 раз этанолом

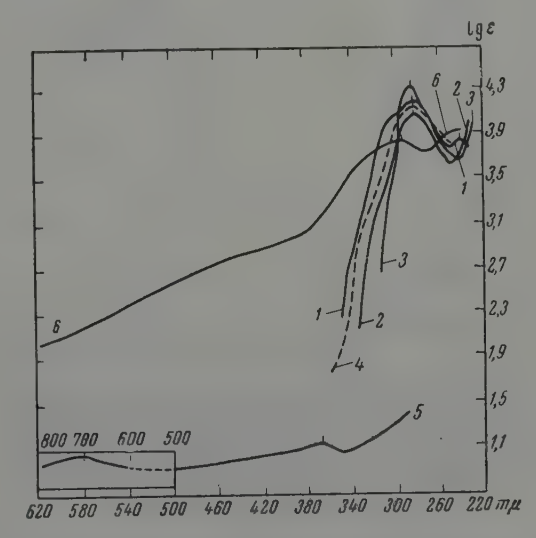



Рис. 3. Кривые спектров поглощения 4-оксидифениламина, полученные в момент его растворения: *1* — в этаноле; *2* — в петролейном эфире; *3* — в концентрированной $H_2SO_4$; *4* — в ледяной $CH_3COOH$; *5* — в концентрированной $H_3PO_4$; *6* — в $C_2H_5OH + 2M\ C_2H_5ONa$

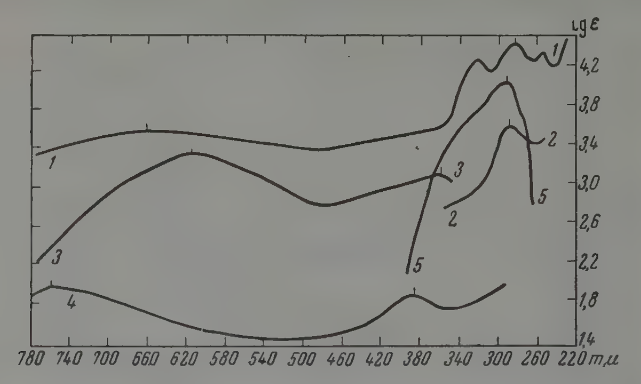



Рис. 4. Кривые спектров поглощения 4-оксидифениламина, полученные при различных условиях воздействия концентрированных кислот в присутствии кислорода воздуха: *1* — сернокислый раствор снимался через 36 суток; *2* — уксуснокислый раствор снимался через 20 суток; *3* — уксуснокислый раствор снимался через 32 суток; *4* — фосфорнокислый раствор снимался через 36 суток; фосфорнокислый раствор через 36 суток разбавлен в 100 раз этанолом

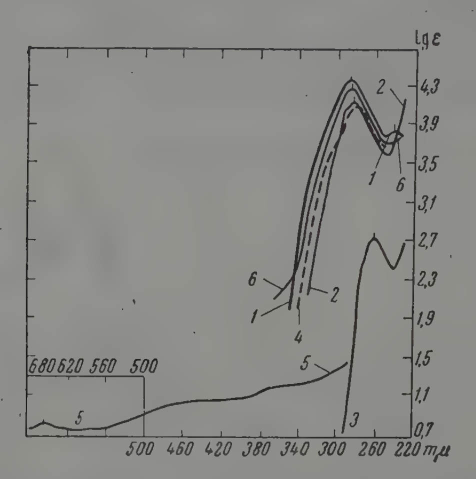



Рис. 5. Кривые спектров поглощения 4-метоксидифениламина, полученные в момент его растворения: *1* — в этаноле; *2* — в петролейном эфире; *3* — в концентрированной $H_2SO_4$; *4* — в ледяной $CH_3COOH$, *5* — в концентрированной $H_3PO_4$; *6* — в $C_2H_5OH + 2\ M\ C_2H_5ONa$

Здесь устанавливается идентичность взаимодействия и образования о нотипных производных дифениламина в различных кислотных раствор телях при длительном стоянии этих растворов, например, для дифени амина:

$$\left[(C_6H_5)_2N\right]^+(SO_4\overline{H});\quad \left[(C_6H_5)_2\dot{N}\right]^+(CH_3CO\overline{O});\quad \left[(C_6H_5)_2\dot{N}\right]^+(PO_4\overline{H}_2).$$

Это подтверждается характерными полосами в области 315—340 m а затем полосами в длинноволновой области при 585—660 mμ. Конечн

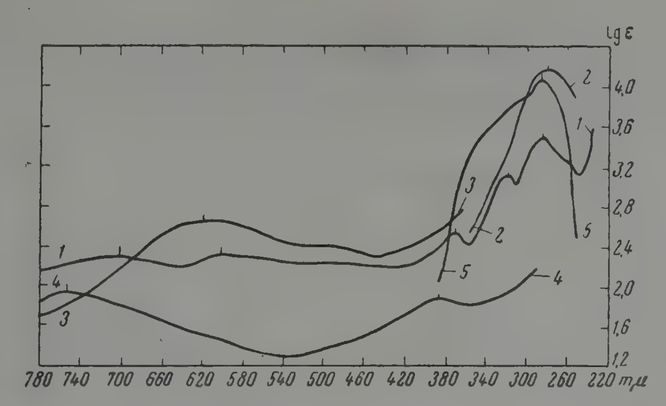



Рис. 6. Кривые спектров поглощения 4-метокси-дифениламина, полученные при различных условиях воздействия концентрированных кислот в присутствии кислорода воздуха: *1* — сернокислый раствор снимался через 25 суток; *2* — уксуснокислый раствор снимался через 20 суток; *3* — уксуснокислый раствор снимался через 32 суток; *4* — фосфорнокислый раствор снимался через 36 суток; *5* — фосфорнокислый раствор через 70 суток разбавлен в 100 раз этанолом

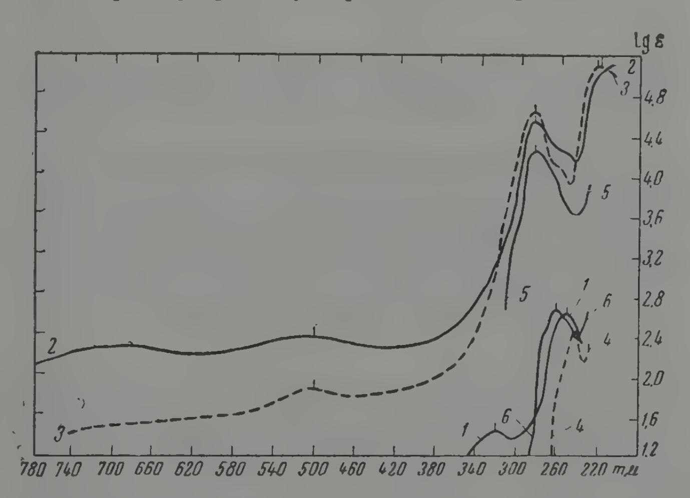



Рис. 7. Кривые спектров поглощения производных дифениламина в концентрированной-$H_2SO_4$, полученные в различных условиях: *1* — дифениламин снимался через 67 суток; *2* — 4-оксидифениламин снимался через 250 суток, *3* — 4-метоксидифениламин снимался через 250 суток (сняты в атмосфере азота), *4* — дифениламин; *5* — 4-оксидифениламин; *6* — 4-метоксидифениламин (снимались в момент растворения)

кое смещение полос в ту или иную область связано с влиянием растворителя и степенью окисления данных веществ.

Может также происходить конденсация промежуточных азениевых соединений с образованием окрашенных бензидиновых солей тоже азениевого типа:

$$\left[X - C_6H_4 - \underset{\cdot\cdot}{\overset{H}{N}} - C_6H_4 - C_6H_4 - \ddot{N} - C_6H_4 - X\right]^+ (SO_4^-H); \quad X = H,\ OH,\ OCH_3$$

Таким образом при длительном воздействии кислот, в присутстви кислорода воздуха происходит образование продуктов более сложног типа. При этом появляется окраска у всех растворов, а это приводи к значительному изменению характера спектра поглощения у всех вещест по сравнению со спектрами нейтральных растворителей.

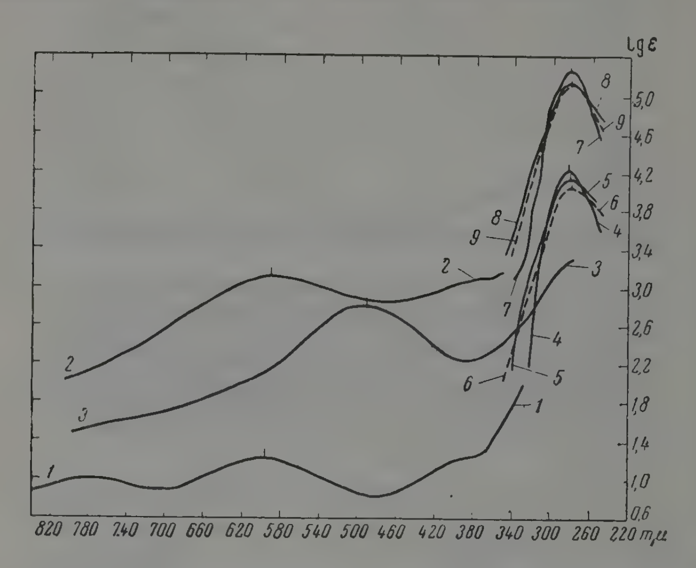



Рис. 8. Кривые спектров поглощения производных дифениламина в ледяной уксусной кислоте, полученные в различных условиях: *1* — дифениламин, *2* — 4-оксидифениламин; *3*—*4*-метоксидифениламин (кривые снимались с доступом кислорода воздуха, при нагревании на водяной бане 28 час.); *4* — дифениламин; *5* — *4*-оксидифениламин; *6* — 4-метоксидифениламин (кривые снимались в момент растворения); *7* — дифениламин; *8* — 4-оксидифениламин; *9* — 4-метоксидифениламин (кривые снимались в атмосфере азота, растворы находились 250 суток)

При разбавлении окрашенных растворов в уксусной и фосфорной ки слотах в 20—100 раз этанолом или водой наблюдается значительный гид ролиз этих солей, и спектры поглощения дают кривые, похожие на кривы спектров, полученных в этанольном растворах (кривые на рис. 2, 4, и на рис. 1, 3 и 5).

С целью установления процесса окисления и роли кислорода воздух в окислительных реакциях мы исследовали спектры поглощения раство ров некоторых производных дифениламина в концентрированной серно кислоте и ледяной уксусной кислоте, выдержанных длительный перио в атмосфере азота.

На рис. 7 и 8 представлены кривые спектров поглощения, а в табл. и 3 — данные о максимумах полос поглощения дифениламина и его про изводных в указанных выше кислотах и условиях.

Для сравнения спектров поглощения приводятся кривые, полученны как в момент растворения веществ в растворителях, так и после длитель ного стояния этих растворов (рис. 7 и 8, кривые от *4* до *9*).

Из рис. 7 видно, что в концентрированной серной кислоте, даже в ат мосфере азота, при длительном стоянии растворов (от 67 до 250 суток) про исходит окисление веществ. Здесь серная кислота сама является окисли телем (кривые, *1*, *2* и *3*).

Таблица 2

**Максимумы полос поглощения ***

| Вещество | Через сколько суток снят спектр раствора | К рис. 7: в концентр $H_2SO_4$, в атмосфере азота: lg ε | К рис. 7: в концентр $H_2SO_4$, в атмосфере азота: λ, mμ | К рис. 7: Через сколько суток снят спектр раствора | К рис. 8: в ледяной $CH_3COOH$, в атмосфере азота: lg ε | К рис. 8: в ледяной $CH_3COOH$, в атмосфере азота: λ, mμ | К рис. 8: в ледяной $CH_3COOH$, при доступе кислорода воздуха: lg, ε | К рис. 8: в ледяной $CH_3COOH$, при доступе кислорода воздуха: λ, mμ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| фениламин | 67 | 2,65<br>1,45 | 256<br>320 | 250 | 5,25 | 286 | — | — |
| фениламин | — | — | — | Нагревали 28 час. | — | — | 1,25**<br>1,25<br>1,00 | 385<br>595<br>780 |
| ксидифениламин | 250 | 5,07*<br>4,53<br>2,40<br>2,33 | 220<br>285<br>500<br>680 | 250 | 5,15 | 282 | — | — |
| ксидифениламин | — | — | — | Нагревали 28 час. | — | — | 3,10**<br>3,14 | 365<br>592 |
| етоксидифенил-мин | 250 | 5,10<br>4,60<br>1,85 | 220<br>236<br>500 | 250 | 5,15 | 283 | — | — |
| етоксидифенил-ин | — | — | — | Нагревали 28 час. | — | — | 3,25<br>2,80 | 285<br>490 |

* Данные о максимумах полос поглощения для этих веществ, полученных в мо- ит их растворения в тех или иных растворителях, приводятся в табл. 1.

** Центры изгиба на кривых спектров поглощения.

Таблица 3

**Максимумы полос поглощения (к рис. 9)**

| № кривой | Вещество | Через сколько суток снят спектр раствора | В концентрированной $H_2SO_4$: lg ε | В концентрированной $H_2SO_4$: λ, mμ |
|---|---|---|---|---|
| *1* | Дифенилбензидин | В момент растворения | 4,35<br>2,92<br>2,80<br>2,56<br>2,78 | 255<br>307<br>345<br>540<br>710 |
| *2* | Дифенилбензидин | 25 | 4,38<br>2,98*<br>2,78<br>2,95 | 255<br>320<br>395<br>630 |
| *3* | Дифенилбензидин | 40 | 4,35<br>3,55<br>3,05 | 255<br>320<br>640 |
| *4* | Дифениламин | Нагревали 80 час. на водяной бане | 3,95<br>3,45<br>2,06<br>2,15 | 248<br>320<br>612<br>790 |
| *5* | Дифениламин окислен в $HNO_3$ | — | 4,20<br>3,90<br>3,70<br>3,90 | 260<br>320<br>445<br>760 |
| *6* | Дифениламин | Нагревали 60 час. | 3,58<br>3,43<br>2,50<br>2,50 | 256<br>335<br>590<br>670 |
| *7* | Дифениламин | 28 | 3,03<br>2,88<br>2,11* | 254<br>318<br>356 |

* Центр изгиба на кривых спектров поглощения.

На рис. 8 приводятся кривые спектров поглощения *1*, *2* и *3* дифениламина и его производных, полученных из растворов ледяной уксусной кислоты, после 28 час. нагревания на водяной бане в присутствии кислорода воздуха. Эти кривые спектров (*1*, *2* и *3*) указывают на те глубокие изменения, которые происходят с веществами при данных условиях. Как видно из этого рисунка, кривые спектров поглощения

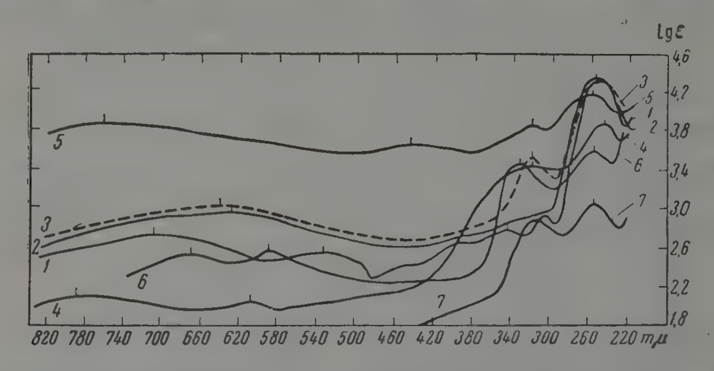



Рис. 9. Кривые спектров поглощения дифенилбензидина и дифениламина в концентрированной $H_2SO_4$, полученные при различных условиях: *1* — дифенилбензидин снимался в момент растворения; *2* — дифенилбензидин снимался через 25 суток; *3* — дифенилбензидин снимался через 40 суток; *4* — сернокислый дифениламин окислялся кислородом воздуха при нагревании на водяной бане 80 час., продукт выделен эфиром и снят в $H_2SO_4$; *5* — дифениламин окислен $HNO_3$, выделенное вещество снято в растворе $H_2SO_4$; *6* — сернокислый дифениламин нагревался на водяной бане 60 час. при доступе кислорода воздуха, и этот раствор снимался; *7* — сернокислый раствор дифениламина снимался через 28 суток

*4*, *5* и *6*, а также *7*, *8* и *9*, т. е. в момент растворения и в атмосфере азота (после 250 суток стояния растворов), своим характером не отличаются, и растворы не окрашиваются. Только полученные кривые спектров поглощения уксуснокислых растворов, находящихся в атмосфере азота, стоят значительно выше по интенсивности поглощения, чем эти же вещества в момент растворения.

В подтверждение того, что при окислении дифениламина в кислотных растворах образуются бензидиновые производные и их соли, мы отдельно синтезировали дифенилбензидин [7] и исследовали его спектры поглощения в концентрированной серной кислоте при различных сроках стояния этих растворов (рис. 9, *1*, *2* и *3*).

Полученные кривые спектров поглощения мы сопоставили с кривыми спектров дифениламина, окисленного кислородом воздуха, при нагревании сернокислого раствора на водяной бане несколько десятков часов (кривые *4* и *6*) и без нагревания, стоявших много суток (кривая *7*), а также окисленного азотной кислотой и снятого в концентрированной серной кислоте (кривая *5*).

Из сопоставления спектров поглощения видно, что они являются идентичными. В ультрафиолетовой области они имеют одинаковые полосы с максимумами поглощения при 254—256 mμ и при 318—320 mμ, а в длинноволновой области кривые спектров имеют один и тот же характер, хотя они и отличаются своими полосами по длинам волн и числу полос. Это объясняется тем, что дифениламин не сразу и не полностью превращается в бензидиновые производные.

Производные бензидинового типа получали Виланд и Мюллер [7]

рман и Мицевич [8] при воздействии сильных окислителей на дифенил-
ин и его производные.

Все исследуемые вещества очищались до постоянства точки плавле-
ия, соответствующей литературным данным. 4-Оксидифениламин и 4-
токсидифениламин синтезировались по нашему методу [9].

Спектрографические исследования проводились на спектрофотометре
Ф-4.

## Выводы

1. В петролейном эфире дифениламин и некоторые его производные казывают истинный спектр поглощения, тогда как в этанольном растворе ы наблюдаем спектр поглощения сольватированных веществ.

2. В концентрированных серной и фосфорной кислотах как в более сильх кислотах, во всех случаях образовались, в большей или меньшей мере, ли аммонийного типа, тогда как в ледяной уксусной кислоте такие соли разовывались в малой степени или вовсе не обнаруживались.

3. В алкоголятной среде происходили значительные изменения спект поглощения только в том случае, если в наличии были свободные сигруппы.

4. При длительном стоянии всех кислотных растворов исследуемых веств, при доступе кислорода воздуха, происходило окисление веществ образование окрашенных солей азениевого типа.

5. Установлено, что в атмосфере азота в уксуснокислых растворах исление не наблюдается, тогда как в концентрированной серной кислоте щества окисляются самой кислотой.

6. Спектры поглощения дифенилбензидина в концентрированной серй кислоте являются идентичными со спектрами дифениламина, окисленго разными способами,— кислородом воздуха в сернокислом растворе и азотной кислотой.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступила
25. IV. 1959

## ЛИТЕРАТУРА

Н. А. Валяшко и Г. М. Дружинин, ЖРХО, 45, 2023, 1913.
S. Kato, J. Sameno, Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 33, Nr. 729—30, 209, 1937.
П. М. Бугай, Тр. Харьковск. политехн. ин-т, 4, 65, 1954.
П. М. Бугай, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 13, 15, 1957.
П. М. Бугай, Ж. общ. химии, 27, 3234, 1957.
П. М. Бугай, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. I, 245, 1957.
H. Wieland, Ber., 46, 3296, 1913; H. Wieland u. K. Müller, Ber., 46, 330, 1913.
F. Kahrmann u. St. Micewicz, Ber., 45, 2641, 1912.
П. М. Бугай, Тр. Харьковск. политехн. ин-та, 4, 99, 1954.

## EFFECT OF VARIOUS SOLVENTS ON THE ABSORPTION SPECTRA OF DIPHENYLAMINE AND SOME OF ITS DERIVATIVES

***P. M. Bugai*** *(Kharkov)*

### Summary

True absorption spectra of the substances investigated are obtained in petroleum her solutions, whereas in ethanol the spectrum of the solvated compounds observed. In the stronger acids such as sulfuric and hydrochloric in all cases lts of the ammonium type were formed to a greater or less extent, whereas in acial acetic acid such salts formed either to a very slight degree or not at all. nsiderable change in the absorption spectra took place in alcoholic medium only the presence of free hydroxyl groups. On prolonged standing of the acid lutions of the substances investigated in the presence of air oxidation always took place th the formation of colored salts of the benzidine series. As one may expect no oxiition takes place in a nitrogen atmosphere in acetic acid solutions, but in concentrated lfuric acid oxidation does take place due to the action of the acid itself. The absorption ectra of diphenylbenzidine obtained in concentrated sulfuric acid solutions under various nditions are identical with the spectra of diphenylamine oxidized in various ways by r in sulfuric acid or nitric acid solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIV 1960 №

# МЕТОД ПРОВЕРКИ ДАННЫХ О РАВНОВЕСИИ МЕЖДУ ЖИДКОСТЬЮ И ПАРОМ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ С НЕЛЕТУЧИМ КОМПОНЕНТОМ

*В. Б. Коган*

Тройные системы с нелетучим компонентом широко распространены практике. Условия равновесия между жидкостью и паром в таких системах подчиняются общим термодинамическим закономерностям, описывающи условия равновесия трехкомпонентных двухфазных систем. Поэтому дл проверки данных о равновесии между жидкостью и паром в двухфазны системах могут быть использованы известные методы [1, 2]. Особое мес занимают системы, жидкая фаза которых представляет собой раствор, н сыщенный нелетучими веществами. Такие системы часто встречаются процессах выпарки и других технологических процессах.

А. В. Сторонкиным с сотрудниками [3—5] были рассмотрены закон мерности, характеризующие условия термодинамического равновесия тре компонентных трехфазных систем, и выявлена связь между характеро изменения составов сосуществующих жидкой и паровой фаз. Однак для использования полученных уравнений с целью проверки данных равновесии между жидкостью и паром необходимо знать составы все фаз, давление и температуру, что связано с необходимостью полно экспериментального исследования рассматриваемой системы.

В настоящей статье предлагается метод проверки данных о равновеси между жидкостью и паром в системах, жидкая фаза которых являетс насыщенным раствором нелетучего вещества в бинарном растворител

Обозначим через $x_1$, $x_2$ и $x_3$ — молярные доли соответственно компоне тов растворителя и нелетучего вещества в жидкой фазе, а через $y_1$ $y_2$ — молярные доли первого и второго компонентов в паре.

Для паровой и жидкой фаз можно написать уравнения Гиббса:

$$V^{п}dP = S^{п}dT + y_1 d\mu_1 + y_2 d\mu_2,$$
$$V^{ж}dP = S^{ж}dT + x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 + x_3 d\mu_3, \quad (1)$$

где $V^{п}$ и $V^{ж}$, $S^{п}$ и $S^{ж}$ — молярные объемы и энтропии паровой и жид кой фаз; $T$ — температура; $P$ — давление и $\mu_1$, $\mu_2$, $\mu_3$ — химически потенциалы компонентов.

В системах, жидкая фаза которых насыщена нелетучим веществом

$$d\mu_3 = 0. \quad (2)$$

Поэтому уравнения (1) приобретают следующий вид:

$$V^{п}dP = S^{п}dT + y_1 d\mu_1 + y_2 d\mu_2 \text{ и } V^{ж}dP = S^{ж}dT + x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 \quad (3)$$

Если ввести относительные концентрации первого и второго компо нентов:

$$x_1' = \frac{x_1}{x_1 + x_2} = \frac{x_1}{1 - x_3} \text{ и } x_2' = 1 - x_1' = \frac{x_2}{1 - x_3}, \quad (4)$$

то, принимая во внимание, что

$$y_1 + y_2 = 1, \tag{5}$$

из уравнений (3) следует

$$\left(V^{\text{п}} - \frac{V^{\text{ж}}}{1 - x_3}\right) dP - \left(S^{\text{п}} - \frac{S^{\text{ж}}}{1 - x_3}\right) dT = (y_1 - x_1')(d\mu_1 - d\mu_2). \tag{6}$$

Если пренебречь молярным объемом жидкости по сравнению с молярным объемом пара и принять, что паровая фаза ведет себя как идеальный газ, то дифференциалы химических потенциалов могут быть выражены через парциальные давления уравнениями:

$$d\mu_1 = RTd\ln p_1 \text{ и } d\mu_2 = RTd\ln p_2. \tag{7}$$

Заменяя молярный объем пара при помощи уравнения Клапейрона, из уравнения (6) получаем при $T = \text{const}$

$$d\ln p = (y_1 - x_1')\, d\ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{8}$$

Если в уравнении (8) выразить $P$ и $y_1$ через парциальные давления:

$$P = p_1 + p_2 \text{ и } y_2 = \frac{p_1}{p_1 + p_2}, \tag{9}$$

то после простых преобразований получается уравнение:

$$x_1' d\ln p_1 + (1 - x_1')\, d\ln p_2 = 0, \tag{10}$$

по форме аналогичное уравнению Дюгема — Маргулеса для бинарной системы. Этому уравнению можно придать другой вид, если ввести коэффициенты активности компонентов, определяемые уравнениями:

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{P_1^0 x_1'} \text{ и } \gamma_2 = \frac{y_2 P}{P_2^0 x_2'}, \tag{11}$$

где $P_1^0$ и $P_2^0$ — давления паров чистых первого и второго компонентов при температуре смеси.

Сочетая уравнения (9), (10) и (11), получаем

$$x_1' d\lg\gamma_1 + (1 - x_1')\, d\lg\gamma_2 = 0. \tag{12}$$

В этой форме уравнение Дюгема — Маргулеса может применяться для проверки данных о равновесии при постоянных температуре или давлении, подобно аналогичному по форме уравнению, используемому для проверки данных о равновесии между жидкостью и паром в бинарных системах [6]. При применении уравнения (12) к изобарным данным игнорируется только изменение коэффициентов активности с температурой, так как давление из этого уравнения исключено.

Для иллюстрации применимости уравнения (12) для проверки данных о равновесии между жидкостью и паром в тройных системах, жидкая фаза которых является насыщенным раствором нелетучего вещества, по литературным данным о равновесии при атмосферном давлении, были рассчитаны и сопоставлены коэффициенты активности летучих компонентов в системах этиловый спирт — вода — нитрат калия [7], этиловый спирт — вода — хлористый натрий [8] и этиловый спирт — вода — хлористая ртуть [8]. Проверка заключалась в расчете коэффициента активности воды $\gamma_2$ при помощи уравнения:

$$\lg\gamma_2 = -\int_0^x \frac{x_1'}{1 - x_1'}\, d\lg\gamma_1 + C, \tag{13}$$

где $C$ — постоянная интегрирования и $x$ — произвольное значение $x_1'$, и в сравнении рассчитанных значений с опытными.

По физическому смыслу уравнения (13) константа интегрирования $C$ равна логарифму коэффициента активности воды в насыщенном растворе нелетучего компонента в воде. Для наглядности сопоставления условно принималось $C = 0$. При этом расчетные и опытные величины должны

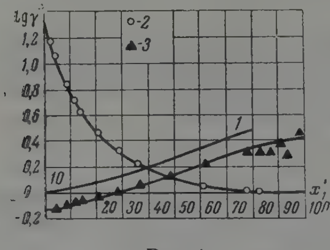



Рис. 1

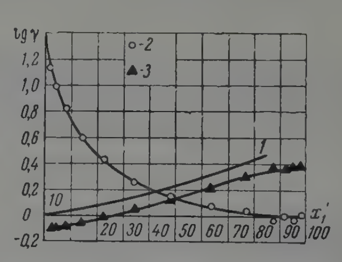



Рис. 2

Рис. 1. Проверка данных о равновесии между жидкостью и паром в системе этиловый спирт — вода — нитрат калия: *1* — расчетная кривая; *2* — этанол; *3* — вода

Рис. 2. Проверка данных о равновесии между жидкостью и паром в системе этиловый спирт — вода — хлористый натрий: *1* — расчетная кривая; *2* — этанол; *3* — вода

ложиться на две кривые, идущие эквидистантно. Результаты произведенных расчетов приводятся на рис. 1, 2 и 3. Интегрирование производилось не во всем диапазоне концентраций, так как по мере приближения $x_1'$ к единице погрешности графического интегрирования резко возрастают. Легко видеть, что проверка в этой области концентраций может быть произведена путем расчета $\gamma_1$ по значениям $\gamma_2$ при помощи уравнения, аналогичного уравнению (13).

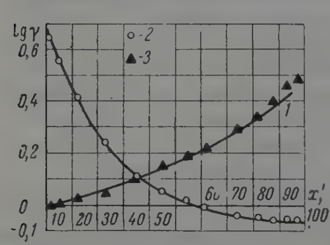



Рис. 3. Проверка данных о равновесии между жидкостью и паром в системе этиловый спирт — вода — хлористая ртуть: *1* — расчетная кривая; *2* — этанол; *3* — вода

Из рис. 1, 2 и 3 видно, что изображенные на них кривые во всех случаях хорошо согласуются с закономерностью, диктуемой уравнением (12).

Таким образом, приведенное сопоставление подтверждает применимость уравнения (12) для проверки данных о равновесии между жидкостью и паром в трехкомпонентных системах, жидкая фаза которых является насыщенным раствором нелетучего вещества.

## Выводы

1. Выведено уравнение, аналогичное по форме уравнению Дюгема — Маргулеса для бинарных систем, связывающее коэффициенты активности и относительные концентрации компонентов бинарного растворителя трехкомпонентных систем, жидкая фаза которых является насыщенным раствором нелетучего вещества.

2. На примере систем, образованных этиловым спиртом, водой и соответственно нитратом калия, хлористым натрием и хлористой ртутью показана применимость выведенного уравнения для проверки данных о равновесии между жидкостью и паром в системах указанного типа.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
30. IV. 1959

## ЛИТЕРАТУРА


1. W. V. G. Krishnamurty. O. Venkata Rao, J. Scient. and Industr. Res., B C 14; B, 188, 1955.
2. В. Б. Коган, Ж. физ. химии, **32**, 1095, 1958.
3. А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ, № 8, 169, 1954.
4. А. В. Сторонкин, М. М. Шульц, Вестн. ЛГУ, № 11, 153, 1954.
5. А. В. Сторонкин, Л. Э. Симанавичус, Вестн. ЛГУ. № 22, 103, 1957.
6. Справочник по равновесию между жидкостью и паром, ГХИ, 1957.
7. R. M. Rieder, A. R. Thompson, Industr. and Engng Chem., **42**, 379, 1950.
8. A. J. Johnson, W. F. Furter, Canad. J. Technol., **34**, 413, 1957.


---

## METHOD OF TESTING LIQUID — VAPOR EQUILIBRIUM DATA IN TERNARY SYSTEMS WITH A NON-VOLATILE COMPONENT

*V. B. Kogan (Leningrad)*


Summary

For three component systems the liquid phase of which is a saturated solution of a non-volatile substance the following equation analogous to the Duheim — Margulis equation for binary systems has been obtained, correlating the activity coefficients of the volatile components ($\gamma_1$ and $\gamma_2$) with their relative content in the solution ($x_1$ and $x_2 = 1 - x_1'$) $x_1' d \lg \gamma_1 + (1 - x_1') d \lg \gamma_2 = 0$. The equation may be employed in testing vapor — liquid equilibrium data in ternary systems of the above type, which has been confirmed on the examples of the systems ethanol — water — potassium nitrate, ethanol — water — sodium chloride and ethanol — water — mercury chloride, on which equilibrium data were obtained from the literature.


---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 12

# МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

## УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ТИТРОВАНИЯ РАСТВОРОВ

*В. И. Ермаков*

За последние годы в практике химических лабораторий получил распространение метод высокочастотного (В.Ч.) анализа растворов с бесконтактным измерением их электропроводности и диэлектрической проницаемости. Описываемые в связи с этим в литературе [1—3] приборы могут выполнять подобные задачи только одним из трех имеющихся способов: методом $Z$, $Q$, $F$-метра [4]. Некоторые из них, обладая в какой-то мере совмещенными функциями, являются довольно сложными по устройству и, будучи укомплектованы фабричными блоками, оказываются громоздкими установ-

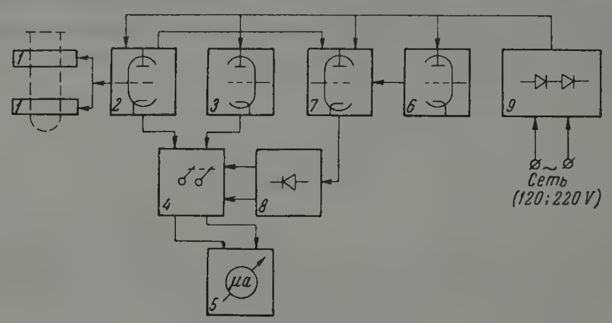



Рис. 1. Блок-схема прибора для высокочастотного анализа растворов. *1* — измерительная ячейка: *2* — высокочастотный генератор; *3* — вторая половина лампы $Л_1$ (рис. 2), являющаяся элементом измерительного моста; *4* — переключатель рода работы: $Q(z)$ или $F$; *5* — индикаторный прибор; *6* — эталонный генератор; *7* — смеситель частоты; *8* — дискриминатор $F$-метра; *9* — источник питания

ками [5]. Ниже предлагается прибор для высокочастотных исследований, дающий возможность производить измерения всеми тремя названными способами и простой по конструкции. Блок-схема прибора приведена на рис. 1, а на рис. 2 — его принципиальная электрическая схема. Прибор имеет следующие узлы: а) измерительный генератор; б) генератор сравнения; в) блок питания; г) индикаторный прибор.

а) Блок измерительного генератора выполнен на двойном триоде (лампа $Л_1$), левая половина которого образует вместе с колебательным контуром $LC_я$ собственно высокочастотный генератор по схеме Эзау. Правая половина $Л_1$ является частью балансной схемы — моста, образованного сопротивлениями $R_1R_2R_3$ и внутренним сопротивлением $Ri$ левого триода, а также $Ri$ правого триода. Этот мост служит для определения затухания колебаний в контуре, т. е. величины $Q$. Таким образом лампа $Л_1$ выполняет две функции: является генераторной лампой и в то же время оказывается элементом мостовой схемы. Такая комбинация упрощает схему $Q$-метра и делает ее более стабильной.

Объект, подлежащий исследованию, помещается в ячейку $C_я$ емкостного типа, включенную параллельно катушке колебательного контура. Поскольку в этом случае отсутствует индуктивная связь с колебательным контуром генератора, — кроме ра-

оты по методу $Q(z)$-метра имеется возможность производить измерения малых измене-
ий диэлектрической постоянной растворов, так как они будут вызывать расстройку
змерительного генератора, что можно фиксировать при помощи эталонного генератора.

б) Блок генератора сравнения выполнен также на двойном триоде (лампа $Л_2$)
ого же типа, что и $Л_1$. Это позволяет использовать однотипные лампы для эталонного
измерительного генераторов, что является известным преимуществом описываемого
рибора.

Правая половина $Л_2$ образует генератор сравнения, а левая ее половина представ-
ляет собой смеситель частоты измерительного и опорного генераторов и служит одно-
ременно в качестве усилителя низкой частоты (частоты биений).

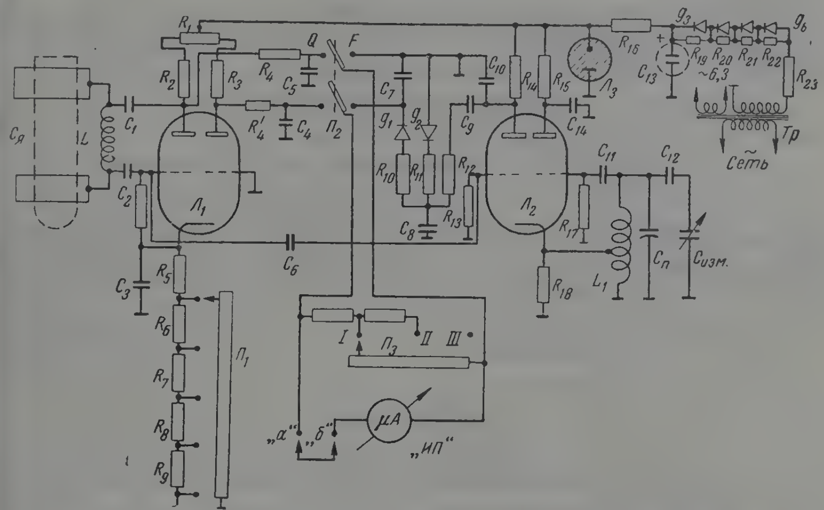



Рис. 2. Принципиальная электрическая схема прибора для высокочастотного анализа растворов

$R_1$—5 TΩ; $R_2$—6,8 TΩ; $R_3$—10 TΩ; $R_4$—20 TΩ; $R'_4$—15 TΩ; $R_5$—100 Ω; $R_6$—100Ω; $R_7$—220 Ω; $R_8$—220 Ω; $R_9$—470 Ω; $R_{10}$—2 TΩ; $R_{11}$—2 TΩ; $R_{12}$—10 TΩ; $R_{13}$—1 MΩ; $R_{14}$—0,1 MΩ; $R_{15}$—20 TΩ; $R_{16}$—5 TΩ; $R_{17}$—50 TΩ; $R_{18}$—10 MΩ; $R_{19}$—0,1 MΩ; $R_{20}$—0,1 MΩ; $R_{21}$—0,1 MΩ; $R_{22}$—0,1 MΩ; $R_{23}$ 100 Ω; $C_1$—82 pF; $C_2$—82 pF; $C_3$—10T pF; $C_4$—10T pF; $C_5$—10T pF; $C_6$—0,5 pF; $C_7$—0,5 μF; $C_8$—100 pF; $C_9$—10T pF; $C_{10}$—100 pF; $C_{11}$—100 pF; $C_{12}$—30 pF; $C_{13}$—20μF; $C_{14}$—10T pF; $Л_1$—6Н15П; $Л_2$—6Н15П; «ИП»—50 μA.

В зависимости от того, в каком положении находится переключатель $П_2$, прибор
ботает либо как $Q(z)$метр, либо как $F$-метр (соответственно $П_2$ — в левом или
правом положении).

в) Блок питания прибора представляет собой простейший выпрямитель по одно-
лупериодной схеме с германиевыми диодами в качестве вентиля и ячейкой фильтра-
и и стабилизации выпрямленного напряжения. Последняя собрана по реостатной
образной схеме. На ее выходе вместо второго конденсатора фильтра поставлен газо-
зрядный стабилизатор напряжения, который в данном случае не только заменяет
ой упомянутый конденсатор, но и сглаживает медленные изменения питающего на-
яжения.

г) Индикаторный прибор «ИП» имеет шкалу, которая содержит две градуировки,
на из них имеет градуировку в единицах $Q$ или обратных омах (для $Q(z)$ метра),
торая, поскольку детектируемая цепь $C_8C_9C_{10}R_{10}R_{11}R_{12}$ оказывается частотно-зависи-
й, в единицах частоты: *гц*, *кгц* (для $F$-метра). Для удобства работы и повышения точ-
сти и чувствительности прибора в нем предусматривается возможность пользования
носным индикатором с большей чувствительностью по току, включаемым через клем-
«а» и «б» последовательно с «ИП».

## Методика работы с прибором

а) Измерение $Q(z)$. При определениях, связанных с преимущественным изменением
тивной (или, вообще, комплексной) проводимости объекта, целесообразно работать
методу $Q(z)$-метра. При этом:

1. Переключатель $П_2$ должен находиться в левом положении.

2. Сосуд с исследуемым объектом помещается в измерительную ячейку.

3. Переключатель чувствительности $П_1$ устанавливается в положение, при кото ром стрелка индикаторного прибора «*ИП*» оказывается в пределах шкалы. При этом в начале измерений, переключатель $П_3$, шунтирующий «*ИП*», должен быть в положе нии *I*, чтобы случайные броски тока не повредили измерительного прибора. При по мощи сопротивления $R_1$ стрелка прибора «*ИП*» плавно устанавливается на любом удобном для работы месте шкалы, — условном нуле.

4. Проводят титрование и одновременно записывают показания индикатора «*ИП*» Переключатель $П_3$ должен находиться в положении, при котором отклонения стрелк прибора имеют удобную для отсчета величину.

б) Измерение *F*

Если в ходе анализа растворов их проводимость меняется незначительно или же лательно знать происходящие при этом изменения диэлектрической постоянной объекта то работают по методу *F*-метра.

Для этого:

1. Переключатель $П_2$ устанавливается в правое положение.

2. Переключатель $П_3$ находится в положении *I*. В дальнейшем, если отклонени стрелки «*ИП*» малы, $П_3$ устанавливают в положение *II* или *III*.

3. При помощи подстроечного конденсатора $C_n$ стрелка индикаторного прибор «*ИП*» устанавливается на любом, удобном для последующих измерений месте.

4. Титрование проводят одним из двух возможных способов: а) по отклонени стрелки прибора «*ИП*» при неизменном положении измерительного конденсатор $C_{изм}$. Этот способ целесообразен при малых сдвигах частоты генератора. б) по показа ниям $C_{изм}$. В этом случае стрелка индикаторного прибора «*ИП*» всякий раз устанавли вается в положение условного нуля.

Химико-технологический
институт им. Д. М. Менделеева
Москва

Поступила
30. XII. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Заринский и Д. И. Копкин, Ж. аналит. химии, 9, 1, 29, 1954
А. Г. Шафигуллин, Применение физических методов в химической кинетике Таткнигоиздат, 1955.
2. K. Anderson, E. Bettis, D. Revinson. Analyt. Chem., 22, 742, 1950
J. L. Hall, Analyt. Chem., 24, 1236 (1952); 24, 1245, 1952.
3. В. И. Ермаков, В. Н. Маслов, О. Г. Столяров. Коллоидн. ж., 19, 2 1957; В. И. Ермаков. Заводск. лаборатория, № 2, 1960.
4. О. Л. Каппан и В. А. Тепляков, Ж. аналит. химии, 8, 132. 1953.
5. В. И. Ермаков, П. А. Загорец, Вестн. техн. эконом. информ. (в печати

---

## UNIVERSAL APPARATUS FOR HIGH FREQUENCY PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS AND TITRATION OF SOLUTIONS

*V. I. Ermakov (Moscow)*

Summary

A universal apparatus has been developed for the purpose of physicochemical analy sis (and high frequency titration) of solutions, based on measurement of their high fre quency electroconductivity and small changes in the dielectric constant.

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIV 1960 № 12

## ДИСКУССИЯ

# ОБ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СХЕМЕ ОЗОНАТОРОВ (ОТВЕТ НА СТАТЬЮ В. В. ЯСТРЕБОВА «К ВОПРОСУ ОБ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СХЕМЕ ОЗОНАТОРОВ»)

*Ю. М. Емельянов и Ю. В. Филиппов*

В статье [1] В. В. Ястребова приводится ряд возражений по поводу основного положения электрической теории озонаторов [2—6] — эквивалентной электрической схемы озонатора. Вместо нее автор предлагает «новую» «эквивалентную схему озонатора», которая представляет собой электрическую систему трех последовательно включенных конденсаторов, средний из которых шунтируется двумя тиратронами и сопротивлением. Эта «эквивалентная схема озонатора» — по мнению автора — «дает возможность практического моделирования работы озонатора как электрического прибора».

Следует отметить, что вся статья В. В. Ястребова основана на элементарном непонимании автором принципиального различия между эквивалентной схемой какого-либо аппарата и его моделью. Кроме того, автор неясно представляет себе основные электрические процессы, протекающие в озонаторе.

Основные возражения В. В. Ястребова против предложенной нами эквивалентной схемы сводятся к тому, что она «не передает физической стороны явления», «не может быть воспроизведена экспериментально и является чисто умозрительной». Подобные возражения можно было бы привести против любой эквивалентной схемы,так как из самого определения эквивалентной схемы следует, что она вовсе не обязана передавать физическую сторону явления, не обязательно должна воспроизводиться экспериментально и по своей сущности является «умозрительной», пригодной лишь для проведения и упрощения расчетов режима работы действительных электрических цепей. Определение понятия эквивалентной схемы гласит: «Эквивалентная схема — комбинация простых элементов электрической цепи, замещающая при расчетах часть действительной электрической цепи. Эквивалентная схема замещает в расчетных схемах цепей то или иное устройство, только как источник или потребитель электрической энергии, но не является его моделью» [7].

Предложенная нами эквивалентная схема отвечает всем этим требованиям. Она дала возможность теоретически рассчитать основные электрические характеристики озонаторов, а именно: внешние статические и динамические вольтамперные характеристики [2—4], активную мощность [5] и коэффициент мощности [6]. Рассчитанные электрические характеристики количественно согласуются с экспериментальными данными и позволяют производить точный и полный расчет как лабораторных, так и промышленных озонаторов. Поэтому, по меньшей мере, странно звучит утверждение В. В. Ястребова о том, что предложенная нами эквивалентная схема не дает ничего нового для расчетов.

Не выдерживает критики и возражение В. В. Ястребова против введения нами в эквивалентную схему источника напряжения с э.д.с., равной $\pm V_г$. Автор утверждает, что этот источник напряжения введен в эквивалентную схему лишь формально, и что он не передает физической стороны явления, так как в озонаторе нет никаких собственных источников э. д. с. Здесь следует отметить два момента. Во-первых, если бы даже напряжение горения $\pm V_г$, отображая постоянство напряжения на разрядном промежутке, было введено в эквивалентную схему озонатора лишь формально, то и тогда это было бы вполне допустимо и оправдано. В эквивалентной схеме мы имеем право заменить источником постоянной э. д. с. нелинейное активное сопротивление (разрядный промежуток озонатора), на котором во время горения разряда поддерживается постоянное напряжение. Во-вторых, В. В. Ястребов не понял, что представляет собой напряжение горения $V_г$ в реальном озонаторе и какова его физическая сущность. Напряжение горения разряда $V_г$— максимальное напряжение, до которого может быть заряжен разрядный промежуток озонатора (средний конденсатор $C_п$ в эквивалентной схеме (рис. 1,*а*) без его пробоя. Если попытаться зарядить его до напряжения, более

высокого чем $V_г$, то разрядный промежуток (конденсатор $C_п$) пробивается, и напряжение на нем уменьшается до $V_г$. Таким образом разрядный промежуток озонатора во время горения разряда представляет собой реальный конденсатор емкостью $C_п$, постоянно заряженный до напряжения $V_г$. Очевидно, В. В. Ястребов просто не разобрался в сути работы озонатора, если считает, что конденсатор, постоянно заряженный до напряжения $V_г$, нельзя представить в электрической эквивалентной схеме в виде постоянной э. д. с., равной $V_г$.

Голословно и неправильно также утверждение Ястребова о том, что наша эквивалентная схема озонатора (рис. 1) «не дает возможности объяснить другие типы кривых тока, наблюдавшиеся при изучении реальных озонаторов». Согласно электрической теории озонаторов, развитой на основе нашей эквивалентной схемы, форма кривой тока, протекающего через озонатор, определяется напряжением на зажимах озонатора $V_0$, напряжением горения разряда $V_г$, емкостями разрядного промежутка $C_п$ и диэлектрических барьеров озонатора $C_б$. В зависимости от соотношения этих величин могут быть получены все наблюдавшиеся на опыте формы кривых тока, в том числе и приводимые В. В. Ястребовым.

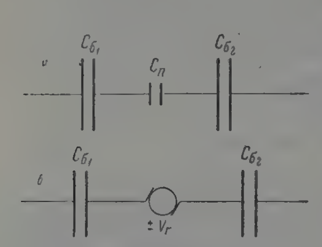



Рис. 1. Эквивалентная схема озонатора: *а* — без разряда; *б* — с разрядом

Остановимся теперь на второй, «позитивной» части статьи В. В. Ястребова. В ней автор пытается предложить новую, по его мнению, более удачную эквивалентную схему озонатора. Однако он и здесь совершает ту же ошибку, что и при критике предложенной нами эквивалентной схемы — путает эквивалентную схему с моделью озонатора. Предложенная им электрическая система является лишь одной из возможных моделей озонаторов*. Она не может служить в качестве эквивалентной схемы, так как содержит кроме простых элементов (емкости, сопротивления, индуктивности и источники напряжения) также тиратроны. Таким образом В. В. Ястребов заменяет один нелинейный элемент (разрядный промежуток озонатора) другим (разрядным промежутком тиратрона). Подобная замена не дает ничего нового ни для расчета, ни для понимания электрических процессов, протекающих в озонаторе, и не может быть признана удачной.

Разряд в озонаторе, происходящий между диэлектрическими поверхностями при атмосферном давлении, обладает рядом специфических особенностей, в частности, в нем большую роль играют поверхностные явления. Совершенно другие характеристики и особенности имеет разряд в тиратроне, являющийся одной из форм тлеющего разряда между металлическими электродами.

Исследование процессов на модели какого-либо прибора предполагает изучение точной копии тех процессов, которые протекают в моделируемом аппарате. А какие процессы, протекающие в реальном озонаторе, воспроизводит «модель» В. В. Ястребова? В этой «модели» разряд в разрядном промежутке озонатора заменяется активным сопротивлением, включенным последовательно с тлеющим разрядом (тиратроном). Совершенно естественно, что осциллограммы кривых напряжения на $C_{гп}$ (рис. 1 в работе [1]), полученные в этих условиях, д о л ж н ы отличаться от кривых напряжения на разрядном промежутке озонатора. И совершенно непонятно, на каком основании В. В. Ястребов считает, что полученные им в тлеющем разряде осциллограммы опровергают наши представления о форме кривой напряжения на разрядном промежутке озонатора. Тлеющий разряд в тиратроне не стал разрядом в озонаторе от того, что последовательно с ним были включены конденсаторы.

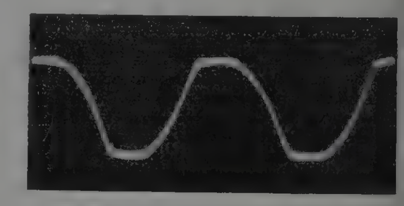


Рис. 2. Фотография осциллограммы кривой напряжения на разрядном промежутке озонатора во время работы озонатора

В. В. Ястребов пытается установить качественную зависимость формы кривой тока озонатора от напряжения смещения на сетках тиратронов и величины сопротивления, включенного последовательно с ними. Однако, совершенно ясно, что эти параметры «модели» В. В. Ястребова не находят себе никакой, хотя бы самой отдаленной аналогии среди параметров, определяющих форму кривой тока озонатора. Не случайно поэтому

---

* Можно было бы предложить множество подобных моделей с другими формами разряда (газотроны, стабилизаторы напряжения с коронным или тлеющим разрядом, искровые или дуговые разрядные промежутки и т. п.), в том числе и более удачных для «моделирования» работы озонатора, но смысл их по-прежнему будет заключаться лишь в подмене одной формы разряда другой.

статье В. В. Ястребова отсутствуют даже намеки на количественную обработку полученных им осциллограмм.

В. В. Ястребов считает преимуществом своей «эквивалентной схемы» (модели) возможность непосредственной осциллографической регистрации напряжения на $C_{гп}$, соответствующего, по его мнению, напряжению на разрядном промежутке озонатора. Выше было показано, что эти величины не имеют между собой ничего общего. Кроме того, само утверждение В. В. Ястребова о том, что в реальных озонаторах напряжение горения $V_г$ не может регистрироваться непосредственно, — неправильно. При выборе соответствующей методики такие измерения вполне возможны. На рис. 2 приведена осциллограмма кривой напряжения на разрядном промежутке, полученная нами экспериментально. Как видно из осциллограммы, кривая напряжения имеет вид, соответствующий выводам электрической теории озонаторов. Плоские вершины этой кривой подтверждают постоянство напряжения на разрядном промежутке во время горения разряда.

Из изложенного выше следует, что:

1) возражения В. В. Ястребова против предложенной нами эквивалентной схемы озонатора совершенно неправильны и основаны на непонимании им принципиального различия между эквивалентной схемой и моделью;

2) предложенная В. В. Ястребовым электрическая система не является эквивалентной схемой озонатора, а представляет собой лишь неудачную модель озонатора.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
7. X. 1959

ЛИТЕРАТУРА

В. В. Ястребов, Ж. физ. химии, 34, 2393, 1960.
Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 31, 896, 1957.
Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Ж. физ. химии, 31, 1628, 1957.
Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 32, 2817, 1958.
Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Ж. физ. химии, 33, 1042, 1959.
Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 33, 1780, 1959.
Б. С. Э., т. 48, 353, 2-е изд.

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

# РАЗДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ НЕПОРИСТЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

*С. Ш. Бык и Р. П. Кирсанова*

В работе Веллера и Стейнера [1] было показано, что мембраны из полистирола об ладают повышенной проницаемостью по отношению к водороду и гелию, которая, п их данным, в 15—20 раз превышает проницаемость полистирола по отношению $CH_4$, $C_2H_4$ и другим углеводородным га зам. Целью выполненной нами работы бы ло выяснить возможность диффузионного выделения водорода из его смесей с угле водородами $C_1$ — $C_4$ при помощи полимер ных мембран. Первый этап исследовани состоял в определении проницаемости мем бран из полиизопренового каучука (СКИ) силоксанового каучука (СКТ) и полисти рола по отношению к $H_2$, $CH_4$ и $C_2H_4$ Второй этап исследования состоял в про ведении опытов по разделению при помо щи мембраны, показавшей оптимальну водородопроницаемость. Измерения газо проницаемости мембран и опыты по раз делению проводились на лабораторно диффузионной установке объемным мето дом. Конструкция установки позволял осуществлять процесс диффузии при пере падах давлений до 15 *атм* и сохранять постоянство состава диффундирующей смеси н стороне высокого давления. Анализы газовых потоков проводились масс-спектромет рическим и хроматографическим методами.

Таблица 1

| Материал мембран | Газ | Константа проницаемости $P \cdot 10^7$, *н см³·см/ /см²·атм·сек* |
|---|---|---|
| Полиизопреновый каучук (СКИ) | H | 3,18 |
| | $CH_4$ | 1,51 |
| | $C_2H_4$ | 8,76 |
| Силоксановый каучук (СКТ) | $H_2$ | 8,86 |
| | $CH_4$ | 13,55 |
| | $C_2H_4$ | 39,30 |
| | $C_3H_6$ | 86,10 |
| | $CO_2$ | 47,60 |
| Полистирол | $H_2$ | 1,57 |
| | $CH_4$ | 0,042 |

В табл. 1 приведены полученные нами значения газопроницаемости при 20°.

Опыты по разделению* проводились при помощи мембран из полистирола толщиной 0,1 *мм* при перепаде давления $\Delta P = 15$ *атм* и 20°. Разделению подвергались три смеси: две искусственные смеси $CH_4 + H_2$, содержащие 22 и 20,4 объемн.% $H_2$, и одна производственная метано-водородная фракция, содержащая 27,3% $H_2$; 61,3% $CH_4$; 0,3% $C_2H_4$; 3,7 % $C_3H_8$; 2,6 % $C_2H_6$ и 4,3% $C_4H_{10}$. В табл. 2 приведены результаты опытов по разделению.

Таблица 2

| Состав исходной смеси $H_2$, % | Содержание $H_2$ в продиф газе, % |
|---|---|
| 22 | 88 |
| 20,4 | 86 |
| Производственная фракция (27,3) | 90 |

Проведенным исследованием показано, что в результате одноступенчатого диффу зионного процесса через мембраны из полистирола содержание водорода возрастае от 20 до 85—88 объемн.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Weller, W. Steiner, Chem. Engng Progr., 46, 585, 1950.

* Разделение проводилось в потоке, при неизменяемом составе газовой смеси находящейся под давлением 15 *атм* и вступающей в контакт с мембраной. Приве денные в табл. 2 данные представляют собой средние значения трех серий опыто

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

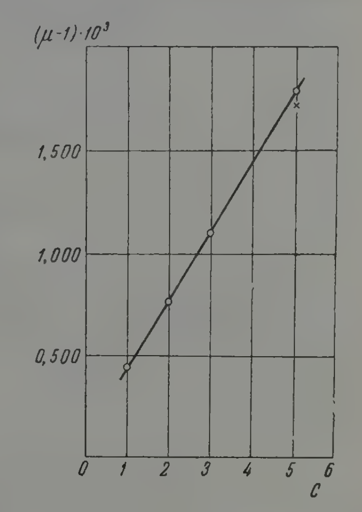
XXXIV 1960 № 12

# ИСПРАВЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НОРМАЛЬНОГО ПЕНТАНА

*Е. Ф. Ямщиков*

При измерении показателя преломления паров *н*-пентана* в широком интервале ин волн при помощи интерферометра типа Жамена я получил величину показателя еломления, равную $\mu_D = 1{,}001772$, что существенно отличается от значения, указанго в таблицах Ландольта-Бернштейна [1] $\mu_D = 1{,}001711$.

Сравнивая полученный результат с данными Фриберга [2] для метана, этана, пропна в газовой фазе, видно, что полученное значение показателя преломления для паров




афик, показывающий зависимость показателя еломления предельных углеводородов в газовой зе от числа углеводородных атомов в молекуле я желтой линии Na: кружки (C = 1, 2, 3) — нные [2]; кружки (C=5) — данные этой работы; косой крест — данные [1]

ентана лежит на прямой, экстраполированной по точкам, отвечающим данным Фриига (рисунок), для метана, этана и пропана.

На основании этого можно утверждать, что полученное число, даваемое для казателя преломления паров *н*-пентана в таблицах Ландольта-Бернштейна, надо енить числом

$$\mu_D = 1{,}001772 \text{ для } t = 0^\circ \text{ C и давления } p = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

Академия наук СССР
Инстутут элементоорганических соединений

Поступила
5. III. 1959

ЛИТЕРАТУРА

L a n d o l t - B ë r n s t e i n, Phys.-Chem. Tabelln, ч. II, стр. 976, табл. № 182с. Berlin, 1923.

S t e n F r i b e r g, Messungen der Refraction und Dispersion in gasförmingen Kohlenwasserstoffen, Lund, 1933.

* *н*-пентан получен из лаборатории акад. Б. А. Казанского.

# О КРИВИЗНЕ ФАЗОВЫХ ЛИНИЙ В ТРОЙНОЙ ТОЧКЕ

*М. П. Мохнаткин*

Как известно, равновесие трех фаз чистого вещества характеризуется тройн точкой (например, равновесие лед — вода — пар, рисунок). Запишем диффере циальные уравнения фазовых переходов вдоль кривых равновесия (основной зако [1]:

$$(\Delta\varphi)' = 0; \quad (\Delta\varphi)'' = 0; \quad (\Delta\varphi)''' = 0; \quad (\Delta\varphi)^n = 0,$$

где $(\Delta\varphi)'$; $(\Delta\varphi)''$ и т. д. — полные производные.

Рассмотрим первое дифференциальное уравнение применительно к трем л ниям равновесия в тройной точке:

$$\Delta\varphi_T^{12} + \Delta\varphi_P^{12}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{12} = 0,$$

$$\Delta\varphi_T^{23} + \Delta\varphi_P^{23}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{23} = 0,$$

$$\Delta\varphi_T^{31} + \Delta\varphi_P^{31}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{31} = 0,$$

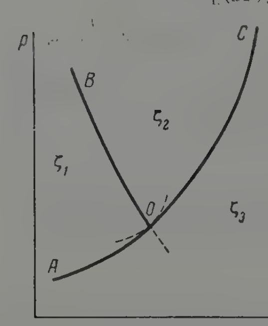
где $(\Delta\varphi)^{12} = (\varphi_1 - \varphi_2)$ — разность удельных термодинамических потенциалов вещест в различных фазах, $\Delta\varphi_T$, $\Delta\varphi_P$ и т. п. — частные производные.

Скачок энтропии ($\Delta\varphi_T$) можно исключить путем сложения уравнений (2):

$$(V_1 - V_2)\left(\frac{dP}{dT}\right)_{12} + (V_2 - V_3)\left(\frac{dP}{dT}\right)_{23} + (V_3 - V_1)\left(\frac{dP}{dT}\right)_{31} = 0,$$

где $\Delta V = \Delta\varphi_P$ или после замены $(V_1 - V_2) = (V_1 - V_3) + (V_3 - V_2)$ имеем

$$(V_3 - V_1)\left[\left(\frac{dP}{dT}\right)_{31} - \left(\frac{dP}{dT}\right)_{21}\right] + (V_3 - V_2)\left[\left(\frac{dP}{dT}\right)_{21} - \left(\frac{dP}{dT}\right)_{23}\right] = 0,$$




Отсюда получаем уравнение для производных тройной точке [2]:

$$\frac{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{21} - \left(\frac{dP}{dT}\right)_{23}}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{21} - \left(\frac{dP}{dT}\right)_{13}} = \frac{V_3 - V_1}{V_3 - V_2} > 0,$$

которое полностью соответствует фазовой диаграм для обычного льда: $(dP/dT)_{21} < 0$ (рисунок).

Если $(dP/dT)_{21} > 0$, то кривая плавления этом случае пойдет круче, чем кривая испарен и кривая возгонки: неравенство (5) выполняет если

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{21} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{23}; \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{21} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{13}.$$

Рассмотрим второе дифференциальное уравнение в тройной точке:

$$\Delta\varphi_{TT}^{12} + 2\Delta\varphi_{PT}^{23}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{12} + \Delta\varphi_{PP}^{12}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{12}^2 + \Delta\varphi_P^{12}\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{12} = 0,$$

$$\Delta\varphi_{TT}^{23} + 2\Delta\varphi_{PT}^{23}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{23} + \Delta\varphi_{PP}^{23}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{23}^2 + \Delta\varphi_P^{23}\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{23} = 0,$$

$$\Delta\varphi^{31}_{TT} + 2\Delta\varphi^{31}_{PT}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{31} + \Delta\varphi^{31}_{PP}\left(\frac{dP}{dT}\right)^2_{31} + \Delta\varphi^{31}_{P}\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{31} = 0.$$

После сложения и замены производных из уравнения (2) имеем

$$(V_1 - V_2)\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{12} + (V_2 - V_3)\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{23} + (V_3 - V_1)\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{31} = 0. \qquad (7)$$

Отсюда получаем уравнения для кривизны фазовых линий в тройной точке:

$$\frac{\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{21} - \left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{23}}{\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{12} - \left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{13}} = \frac{V_3 - V_1}{V_3 - V_2} > 0. \qquad (8)$$

Сопоставление уравнений (5) и (8) показывает, что разности первых производных фазовых линий в тройной точке относятся между собой, как разности вторых производных в этой точке:

$$\frac{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{21} - \left(\frac{dP}{dT}\right)_{23}}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_{21} - \left(\frac{dP}{dT}\right)_{13}} = \frac{\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{21} - \left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{23}}{\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{21} - \left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{13}} = \frac{V_3 - V_1}{V_3 - V_2} > 0. \qquad (9)$$

Если $(V_3 - V_1) > (V_3 - V_2)$ (числитель больше знаменателя) или $V_2 > V_1$ (плотность жидкости меньше плотности твердого тела), то из уравнения (9) следует, что $(dP/dT)_{13} > (dP/dT)_{23}$. Кривизна линии сумблимации при этом будет больше, чем кривизна линии испарения в тройной точке: $(d^2P/dT^2)_{13} > (d^2P/dT^2)_{23}$ (для положительной кривизны). Если $(V_3 - V_1) < (V_3 - V_2)$ или $V_2 < V_1$, так что для обычного льда, например, $(dP/dT)_{21} < 0$ (рисунок), то кривизна линии сублимации ($OA$) в тройной точке в этом случае будет меньше, чем кривизна линии испарения ($OC$):

$$\left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{13} < \left(\frac{d^2P}{dT^2}\right)_{23} \quad \text{и т. д.}$$

Таким образом доказано, что кривизна фазовых линий в тройной точке определяется изменением плотности вещества при переходе из одной фазы в другую.

Саратовский педагогический институт

Поступила 14. III. 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Мохнаткин, Ж. физ. химии. 30, 2825, 1956.
2. Г. А. Лоренц, Лекции по термодинамике, ГТТИ, 1941, стр. 74.



## АНАТОЛИЙ ФЕДОРОВИЧ КАПУСТИНСКИЙ

*(Некролог)*

26 августа 1960 г. советская химическая наука понесла тяжелую утрату — после продолжительной болезни скончался один из крупнейших химиков-неоргаников член-корреспондент Академии наук СССР, профессор, доктор химических наук Анатолий Федорович Капустинский.

Анатолий Федорович Капустинский родился 29 декабря 1906 г. в г. Житомире. В 1923 г. он поступил в Московский государственный университет, который окончил в 1929 г. Большое влияние на формирование А. Ф. Капустинского как ученого оказал его учитель, почетный академик И. А. Каблуков, благодарность которому А. Ф. Капустинский сохранял до конца своей жизни.

Научная деятельность А. Ф. Капустинского началась очень рано — его первая работа «К вопросу о структуре кристаллогидратов» появилась в журнале «Zeitschrift für physikalische Chemie» в 1929 г. Темой его дипломной работы было «Изучение термической диссоциации сернистого кадмия». Таким образом, уже в студенческие годы у А. Ф. Капустинского сложилось то научное направление, развитию которого он посвятил в дальнейшем свою жизнь — исследования в области кристаллохимии и термохимии неорганических соединений.

По окончании химического факультета Московского государственного университета А. Ф. Капустинский 12 лет (с 1929 по 1941 г.) работал под руководством акад. Э. В. Брицке в термической лаборатории Института прикладной минералогии, сначала в должности лаборанта, затем он становится аспирантом, старшим научным сотрудником, заведующим лабораторией и сектором. В этой лаборатории им проводятся получившие всемирную известность экспериментальные исследования по термодинамике окислов и сульфидов. В широко поставленных и блестяще осуществленных экспериментах им были определены с высокой точностью термодинамические характеристики реакций, играющих исключительно важную роль в металлургии, химической технологии и геологических процессах. В широком интервале температур были исследованы равновесия водорода с сульфидами железа, олова, кадмия, висмута и сурьмы, термической диссоциации сульфидов меди, серебра, мышьяка, цинка, марганца, реакции железа с водяным паром, диссоциации серного ангидрида и целый ряд других равновесий, имеющих огромное теоретическое и прикладное значение.

Отличительной чертой указанных работ является высокое качество эксперимента, сочетающееся с оригинальностью применяемой методики. Так, например, для определения температуры разложения окиси никеля был применен совершенно новый метод — изучение эмиссии электронов с поверхности никелевой проволоки. Для нахождения парциального давления водорода в газовых смесях была применена палладиевая перегородка, пропускающая только водород и задерживающая другие газы. Для измерения малых изменений давления газа был изобретен манометр, в котором давление отмечалось положением капли ртути, передвигающейся в горизонтальном капилляре.

Для изучения равновесия окисления сернистого газа была сконструирована остроумнейшая установка, в которой нагреваемая током платиновая проволочка являлась одновременно печью, катализатором и термометром. Полученные А. Ф. Капустинским термодинамические данные приводятся как наиболее надежные во всех справочниках и монографиях.

Во время работы в Институте прикладной минералогии А. Ф. Капустинский проявил себя не только как блестящий экспериментатор, но и как выдающийся теоретик. В 1933 г. им было предложено общее уравнение для энергии кристаллической решетки, получившее название уравнения Капустинского. Это уравнение нашло в дальнейшем широчайшее применение в самых различных областях науки. В 1933 и 1936 гг. вышли в свет книги А. Ф. Капустинского «Физическая химия металлургических процессов» и «Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии». Эти книги, глубокие по содержанию, написанные исключительно ясным и простым языком, полностью сохранили свое значение и в настоящее время, спустя почти тридцать лет после их создания.

В 1934 г. А. Ф. Капустинский был избран профессором физической химии химического факультета Горьковского государственного университета, где им были организованы кафедра и лаборатория физической химии.

В 1935 г. А. Ф. Капустинский командируется за границу для ознакомления с постановкой научно-исследовательской работы и преподавания химии в Европе и в Америке. Он несколько месяцев работал в США в лаборатории известного американского физико-химика, почетного члена АН СССР Г. Льюиса. В лаборатории Льюиса А. Ф. Капустинский исследовал равновесие реакции восстановления хлорида меди дейтерием, который был открыт незадолго до этого. В данной работе впервые были обнаружены значительные различия в термодинамических свойствах изотопов — водорода и дейтерия.

С 1937 по 1941 г. А. Ф. Капустинский работает заведующим кафедрой физической химии Московского института стали. Во время Великой Отечественной войны он заведует кафедрой физической химии Казанского университета. В 1943 г. он избирается заведующим кафедрой общей и неорганической химии Московского ордена Ленина химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, где он и работал до конца своей жизни. В 1939 г. А. Ф. Капустинский был избран членом-корреспондентом Академии наук СССР по Отделению математических и естественных наук. В 1941 г. он возглавил лабораторию термохимии в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР.

В эти годы круг научных интересов А. Ф. Капустинского охватывает вопросы теории растворов электролитов и физико-химического анализа. Здесь А. Ф. Капустинский явился продолжателем традиций Д. И. Менделеева, И. А. Каблукова и Н. С. Курнакова. В 1941 г. им была установлена зависимость энтропии ионов в растворе от зарядов и радиусов, в 1942 г. аналогичная задача была решена для теплоемкостей ионов в растворе. Основное внимание в этих работах уделялось рассмотрению взаимодействия ионов с растворителем как главного фактора, определяющего природу растворов. Данное направление теоретического и экспериментального изучения растворов электролитов получило значительное развитие в последующих работах А. Ф. Капустинского и исследованиях его сотрудников — К. Б. Яцимирского, О. Я. Самойлова, С. И. Дракина, М. С. Стахановой, И. И. Липилиной, Н. М. Селивановой, Б. М. Якушевского, . И. Рузавина.

В области физико-химического анализа А. Ф. Капустинским и его сотрудниками ил также решен ряд вопросов, имеющих принципиальное значение. Так, методами физико-химического анализа впервые было доказано образование соединений между серой и йодом. Был разработан совершенно новый метод физико-химического анализа металлических сплавов, основанный на измерении энергии активации разложения перекиси водорода при каталитическом действии сплава. Изучение систем бензола с галогенозамещенными метана выявило новый класс химических соединений — продуктов присоединения бензола к органическим веществам, названных кристаллобензолятами.

Большой вклад внесен А. Ф. Капустинским в химию комплексных соединений. Ему принадлежит оригинальная теория строения гетерополикислот. В 1946 г. А. Ф. Капустинским совместно с К. Б. Яцимирским впервые в Советском Союзе была начата систематическая разработка термохимии комплексных соединений, эти исследования стали основой нового научного направления.

Весьма обширны работы А. Ф. Капустинского, посвященные периодическому закону и периодической системе Д. И. Менделеева. В 1948 г. на сессии Отделения химических наук АН СССР А. Ф. Капустинский выступил с докладом, содержащим изложение открытого им правила термохимической логарифмики. Данное правило впервые позволило наметить количественную связь теплот образования соединений с важнейшими характеристиками элементов в периодической системе — порядковыми номерами и валентностью. Правило термохимической логарифмики получило дальнейшее развитие и применение во многих работах. В других исследованиях этого цикла А. Ф. Капустинским была выявлена периодичность энтропий ионов и простых тел, были выдвинуты новые представления о структуре периодической системы.

А. Ф. Капустинский много работал в области геохимии. Его уравнение для энергии кристаллической решетки нашло широчайшее применение для решения разнообраз-

ных вопросов, касающихся образования химических соединений в земной коре. В работе «К теории Земли» он высказал и обосновал важные идеи о прогрессивном уменьшении химических различий элементов при углублении внутрь Земли, вплоть до полного исчезновения химической индивидуальности в центральной части нашей планеты, и о малой величине теплоемкости центрисферы Земли.

Одной из самых любимых отраслей науки у А. Ф. Капустинского была история химии. Им опубликовано много исследований в этой области, которые читаются как увлекательные рассказы, восстанавливающие перед нашими глазами всю обстановку возникновения важнейших химических открытий и облик их творцов — Д. И. Менделеева, М. В. Ломоносова, Г. И. Гесса, Д. П. Коновалова, Н. С. Курнакова, И. А. Каблукова, Ж. Пруста, А. Авогадро, В. Рамзая и многих других. В 1957 г. А. Ф. Капустинский был избран председателем Национального объединения советских историков химии.

А. Ф. Капустинский был выдающимся педагогом. На протяжении многих лет своей профессорской деятельности в высших учебных заведениях он читал целый ряд курсов. Сюда относятся курсы общей и неорганической химии, физической химии, химической термодинамики, теоретических основ современной неорганической химии, методики научного иследования, химии изотопов, истории химии в России. Его лекции были великолепны по форме, оригинальны и глубоки по содержанию.

Выступая на международных конгрессах и конференциях (Сан-Франциско, Будапешт, Париж, Варшава), А. Ф. Капустинский всегда достойно представлял советскую науку.

А. Ф. Капустинский активно работал до последнего дня жизни. Будучи тяжело больным, он руководил кафедрой, диссертационными работами, каждый мог получить у него совет и консультацию. В последние месяцы жизни он подготовил к печати ряд исследований.

Советское правительство высоко оценило заслуги А. Ф. Капустинского — он был награжден орденом Трудового Красного Знамени и медалями.

Перестало биться сердце выдающегося ученого-химика, прекрасного педагога и патриота своей Родины.

Светлая память об Анатолии Федоровиче Капустинском навсегда сохранится в сердцах тех, кто его знал.

*С. И. Дракин, А. А. Кудрявцев, М. М. Селиванова и М. С. Стаханова*

# СОДЕРЖАНИЕ т. XXXIV ЗА 1960 г.

## ВЫПУСК I

### Методы и техника физико-химического исследования



### Дискуссия



### Письма в редакцию



## ВЫПУСК 2



---

## Методы и техника физико-химического исследования



## Дискуссия



## Письма в редакцию



## Рецензии

### Хроника



## ВЫПУСК 3



---



### Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия



Письма в редакцию



Хроника



## ВЫПУСК 4

## Методы и техника физико-химического исследования



## Дискуссия



## Письма в редакцию



## Рецензии



## Хроника

## ВЫПУСК 5

### Методы и техника физико-химического исследования



### Письма в редакцию



## ВЫПУСК 6

Методы и техника физико-химического исследования



Дискуссия



Письма в редакцию



## ВЫПУСК 7

Методы и техника физико-химического исследования



Дискуссия

Письма в редакцию



## ВЫПУСК 8

### Методы и техника физико-химического исследования



### Дискуссия



### Письма в редакцию



### Хроника



## ВЫПУСК 9

## Методы и техника физико-химического исследования



## Письма в редакцию

Хроника



**ВЫПУСК 10**

Методы и техника физико-химического исследования



Дискуссия



Письма в редакцию



Хроника



## ВЫПУСК 11

## Методы и техника физико-химического исследования



## Письма в редакцию



## Хроника

## ВЫПУСК 12

*ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ*

*Т. XXXIV* *1960* *№ 12*

# АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXXIV тому за 1960 г.

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXXIV тому ЗА 1960 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

---

CONTENTS

## Physico-chemical Apparatus and Technique



## Discussion



## Letters to the Editor



## Necrologi

## ИСПРАВЛЕНИЯ

**Журнал Физической химии, 34, № 7, 1960 г. к статье Н. И. Кобозева**

| Стр. | Таблица | Напечатано | Должно быть |
|---|---|---|---|
| 1445 | табл. 1, № 5 | $Ni + 7\%\ Si/ZnS$ (чист.) | $Ni + 7\%\ Si/Ni$ (чист.) |
| 1445 | То же | $Ni + 5\%\ Ce/ZnS$ (чист.) | $Ni + 5\%\ Ce/Ni$ (чист.) |
| 1445 | » № 7 | $ZnS$ + 340 ед. избыточн. $Zn/ZnO$ (чист.) | $ZnO$ + 340 ед. избыт. $Zn/ZnO$ (чист.) |
| 1445 | » № 8 | $ZnO$ + 1 мол. % $Ca_2O_3/ZnS$ (чист.) | $ZnO$ + 1 мол. % $Ca_2O_3/ZnO$ (чист.) |
| 1445 | » № 9 б) | $NiO$ + 0,01 мол. % $GeO_2/Ni$ (чист.) | $NiO$ + 0,01 мол. % $GeO_2/NiO$ (чист.) |
| 1445 | » № 10 в) | $MgO$ + 0,4% $Sb_2O_3/Mg$ (чист.) | $MgO$ + 0,04% $Sb_2O_3/MgO$ (чист.) |
| 1452 | табл. 4, столбец 1 | | $t_{опыта}$, °C |
| 1452 | табл. 4, столбец 3 | Темловой | Тепловой |
| 1452 | табл. 4, строка 1 сверху | $CH_3CH \rightarrow CO + 2H_2$ | $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$ |
| 1452 | табл. 4, столбец 5, строка 7 сверху | 0,85 ~ 70 | ~ 70 |
| 1455 | табл. 5, столбец 6 | $(1 - 2)\, e^{0,23Q_p}$ | $e^{0,23Q_p}$ |
| 1455 | То же | (0,1 : — 1,5)·1 | 1 |
| 1455 | » » | $1 \cdot e^{0,16(Q_p 20)}$ | $e^{0,16(Q_p - 20)}$ |

Т-16009 Подписано к печати 21/XII 1960 г. Печ. л. 23,29+1 вкл. Уч.-изд. л. 26,8
Формат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 8¹/₂ Зак. 1112 Тираж 3060 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.